

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Хіміко-технологічний факультет
Кафедра технології електрохімічних виробництв

«На правах рукопису»

УДК 54.021+54.04+54.057+620.184

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри ТЕХВ

_____ О.В. Ліночева
(підпис) (ініціали, прізвище)

«_____» травня 2020 р

Магістерська дисертація

зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія
спеціалізації Електрохімічні технології неорганічних та органічних матеріалів
на тему: Кулонометричний генератор діоксиду карбону для створення
перевірочних сумішей

Виконала: студентка _____ ІІ курсу, групи ХЕ-81 мн

_____ Мазанка Вероніка Михайлівна
(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Науковий керівник _____ доцент, к.т.н. Косогін О.В.
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Рецензент _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент _____
(підпис)

Київ – 2020

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Хіміко-технологічний факультет

Кафедра технології електрохімічних виробництв

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою

Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія

Спеціалізація Електрохімічні технологія неорганічних та органічних матеріалів

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ТЕХВ

(підпис) О.В. Лінючева
(ініціали, прізвище)

« ____ » травня 2020 р

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію студенту

Мазанці Вероніці Михайлівні

1. Тема дисертації Кулонометричний генератор діоксиду карбону для створення перевірочних сумішей

науковий керівник дисертації Косогін Олексій Володимирович, к.т.н., доцент,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від « ____ » _____ 20__ р. № _____

2. Строк подання студентом дисертації 11 травня 2020 р.

3. Об'єкт дослідження електрохімічні системи, придатні для контрольованого генерування діоксиду карбону під дією електричного струму.

4. Предмет дослідження електрохімічні властивості електродних матеріалів в розчинах оксалатної кислоти; кінетичні параметри процесу анодного

утворення діоксиду карбону (вихід за струмом; чистота отриманого газу).

5. Перелік завдань, які потрібно розробити дослідити анодну та катодну поведінку електродних матеріалів у розчинах оксалатної кислоти; розробити електрохімічну систему, придатну для використання в кулонометричному генераторі діоксиду карбону; дослідити вплив параметрів електролізу на вихідні характеристики кулонометричного генератора діоксиду карбону.

6. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу презентація, що містить результати та обговорення експериментальних досліджень

7. Орієнтовний перелік публікацій 6 тез доповідей, 6 статей, 1 стаття Scopus.

8. Дата видачі завдання 03 лютого 2020 р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Літературний огляд	03.02–28.02.2020 р.	виконано
2	Виготовлення анодних матеріалів	02.03–20.03.2020 р.	виконано
3	Зняття вольт-амперних кривих	23.03–24.04.2020 р.	виконано
4	Дослідження електрохімічної поведінки електродів в генераторі	23.03–24.04.2020 р.	виконано
5	Визначення вмісту CO ₂ в анодному газі об'ємним методом	23.03–24.04.2020 р.	виконано
6	Аналіз отриманих результатів	27.04–04.05.2020 р.	виконано
7	Оформлення магістерської дисертації	04.05–15.05.2020 р.	виконано

Студент

(підпис)

В.М. Мазанка

(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

(підпис)

О.В. Косогін

(ініціали, прізвище)

АНОТАЦІЯ

Кулонометричний генератор діоксиду карбону для створення перевірочних сумішей / Мазанка Вероніка Михайлівна – Київ: Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», хіміко-технологічний факультет, група ХЕ-81 мн.

Магістерська дисертація освітньо-кваліфікаційного рівня «магістр»: 92 с., 17 рис., 1 табл., 56 літературних джерел.

Дисертація присвячена дослідженню електрохімічної поведінки електродних матеріалів в розчинах оксалатної кислоти для контрольованого генерування діоксиду карбону з високим виходом за струмом в кулонометричному генераторі, який може бути використаний для перевірки роботоспроможності засобів моніторингу концентрації вуглекислого газу в повітряному середовищі.

Показано високу стійкість неіржавної сталі в розчинах оксалатної кислоти за умов катодної поляризації та після вимкнення катодного струму. Досліджено електрокаталітичні властивості оксидів нікелю та олова, отриманих при термічному окисненні і нанесених на титанову та алюмінієву основу. Показано перевагу титанової основи перед алюмінієвою, що пов'язано з її більшою схильністю до пасивації та кращою адгезією до електролітичних покриттів.

Створена комірка кулонометричного генератора, де в якості катоду виступає неіржавна сталь, а як анод – суміш оксиду нікелю та стануму нанесених термічним шляхом на титанову основу. Дана конструкція дозволяє отримувати вуглекислий газ з виходом за струмом газу 80 % в широкому діапазоні густин струму впродовж значного терміну експлуатації.

Ключові слова: вуглекислий газ; генератор газо-повітряної суміші; щавлева кислота; оксид стануму; оксид нікелю; титан; алюміній; неіржавна сталь.

ABSRTACT

Coulometric carbon dioxide generator for testing mixtures / Veronika Mazanka – Kyiv: National Technical University of Ukraine " Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute ", chemical-technological faculty, group XE-81 mr.

Master's thesis educational qualification of "Master": 92 pp., 17 pp., 1 tables, 56 literary sources.

The dissertation is devoted to the study of the electrochemical behavior of electrode materials in solutions of oxalic acid for the controlled generation of dioxide by a coulometric generator, which can be used to test the operability of the means of monitoring the concentration of carbon dioxide in the air.

High stability of stainless steel in oxalic acid solutions is demonstrated under cathode polarization and after cathode current shutdown. The electrocatalytic properties of nickel oxides obtained by thermal oxidation and deposited on a titanium and aluminum base were investigated. The advantage of titanium base over aluminum is shown, which is due to its greater tendency to passivation and better adhesion to electrolytic coatings. and tin.

A cell of a coulometric generator is created, where stainless steel is used as the cathode and thermally applied on the titanium base as the anode. This design allows the production of carbon dioxide gas with a gas output of 80% o over a wide range of current densities over a long life.

Keywords: carbon dioxide; gas mixture generator; oxalic acid; tin oxide; nickel oxide; titanium; aluminum; stainless steel.

ЗМІСТ

ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	11
1.1 Проблема визначення вуглекислого газу	11
1.2 Способи калібрування газових сенсорів.....	17
1.3 Електрохімічна система генератора газоповітряної суміші	23
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	36
РОЗДІЛ 3. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА МАТЕРІАЛІВ, ПРИДАТНИХ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ ЯК КАТОДА ГЕНЕРАТОРА CO ₂	40
РОЗДІЛ 4. СТАБІЛЬНІСТЬ ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ ЗА УМОВ АНОДНОЇ ПОЛЯРИЗАЦІЇ В РОЗЧИНАХ ОКСАЛАТНОЇ КИСЛОТИ	44
РОЗДІЛ 5. ГЕНЕРАТОРИ ГАЗО-ПОВІТРЯНОЇ СУМІШІ.....	59
5.1 Електродні матеріали придатні для використання в генераторі діоксиду карбону	59
5.2 Комірка кулонометричного генератора.....	64
ВИСНОВКИ.....	69
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	71
ДОДАТКИ.....	73

ВСТУП

Актуальність роботи. Вуглекислий газ входить до складу земної атмосфери. Його середня концентрація в повітрі складає приблизно 0,040 %, або 400 ppm (1 ppm – одна мільйонна об'ємна частка). Збільшення в атмосфері вмісту CO₂ в результаті вулканічної дії, глобальних катаклізмів або людської техногенної діяльності, стає першопричиною потеплінь. Вуглекислий газ, перешкоджаючи випромінюванню в космічний простір тепла, пришвидшує парниковий ефект і сприяє підвищенню температури атмосфери.

Довгий час CO₂ не розглядали як токсичний газ. Він присутній в тканинах і клітинах живих організмів і приймає участь в процесах метаболізму. Більш того, дефіцит вуглекислого газу може стати причиною виникнення захворювань ендокринної, нервової, серцево-судинної систем, органів травлення. Однак відомо, що значне підвищення вмісту CO₂ в повітрі викликає погіршення самопочуття, а концентрація більше 5 % (50 000 ppm) стає смертельною для людини. Тому в приміщеннях, особливо з великим скупченням людей, необхідно проводити моніторинг CO₂ в повітрі. На сьогоднішній день представлені технічні засоби моніторингу повітряного середовища – електрохімічні сенсори, які володіють високою точністю, селективністю та високою надійністю. Однак висувають високі вимоги щодо їх роботи і з часом необхідно перевіряти їх роботоспроможність. Дозатором газо-визначуваного компонента може бути газовий балон, але через значну токсичність і вибухонебезпечність їх використання є недоцільним, тому значний інтерес представляє створення кулонометричного генератора газоповітряної суміші, який дозволить проводити періодичну перевірку роботоспроможності технічних засобів визначення CO₂.

Створення генератора CO₂ має ряд складнощів, пов'язаних з вибором електродних матеріалів для електролізу водних розчинів карбонових кислот з

метою отримання максимально високої чистоти та виходу за струмом вуглекислого газу. Матеріал аноду такого генератора повинен задовольняти ряд вимог: технологічність; низька перенапруга перебігу основного процесу та висока перенапруга побічного процесу виділення кисню; хімічна та механічна стійкість. Велике значення має також здатність електрода до тривалої експлуатації, адже саме він буде визначати термін безперервної роботи генератора в цілому.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Магістерська дисертаційна робота виконувалась на кафедрі технології електрохімічних виробництв КПІ ім. Ігоря Сікорського в рамках виконання держбюджетної прикладної розробки №2209п "Сенсорні засоби моніторингу довкілля та технологічні засади очищення водного середовища на основі новітніх нанодисперсних адсорбційних матеріалах".

Мета дослідження та основні завдання. Метою даної роботи є розроблення кулонометричного генератора діоксиду карбону, придатного для створення газових сумішей для перевірки газових сенсорів. Для досягнення даної мети необхідно виконати наступні завдання:

- дослідити анодну поведінку електродних матеріалів в розчинах оксалатної кислоти;
- дослідити катодну поведінку електродних матеріалів в розчинах оксалатної кислоти;
- розробити електрохімічну систему, придатну для використання в кулонометричному генераторі діоксиду карбону;
- дослідити вплив параметрів електролізу на вихід за струмом діоксиду карбону в комірці кулонометричного генератора.

Об'єкт дослідження – електрохімічні системи, придатні для контрольованого генерування діоксиду карбону під дією електричного струму.

Предмет дослідження – електрохімічні властивості електродних матеріалів в розчинах оксалатної кислоти; кінетичні параметри процесу

анодного утворення діоксиду карбону (вихід за струмом; чистота отриманого газу).

Методи дослідження. В роботі використовували електрохімічні методи: потенціометрію, вольтамперометрію.

Наукова новизна. Встановлено, що застосування алюмінієвої основи, всупереч її стабільності в оксалатних розчинах за анодної поляризації, є недоцільним внаслідок формування оксидного перехідного шару на межі "оксид олова(нікелю) - алюміній" з подальшим відшаруванням активного шару.

Доведено, що введення індиферентних домішок сульфатів хоча і зсуває потенціал початку окиснення оксалат-іонів майже на 100 мВ негативніше, проте загалом зменшує струм, який витрачається на утворення CO_2 за рахунок створення додаткових дифузійних обмежень.

Показано перевагу використання як анодного матеріалу для отримання CO_2 суміші оксидів нікелю та стануму за рахунок високої електрокаталітичної активності NiO в реакції окиснення оксалат-іону та блокуючої дії малорозчинних оксалатів стануму.

Практичне значення отриманих результатів. Створено кулонометричний генератор карбон (IV) оксиду для перевірки газових сенсорів. Встановлено, що використання як катодного матеріалу титану та матеріалів на його основі є недоцільним внаслідок руйнування оксидної плівки на титані під дією катодної поляризації і наступною взаємодією титану з розчином оксалатної кислоти. Досліджено поведінку анодних матеріалів на вихід за струмом та чистоту вуглекислого газу. Запропоновано використання оксидів нікелю та олова, нанесених на титанову та алюмінієву основу. Розроблені електроди дозволяють отримувати стабільний вихід за струмом вуглекислого газу з високою чистотою впродовж значного терміну експлуатації.

Апробація результатів. Результати досліджень за темою магістерської дисертації пройшли апробацію на Міжнародній науково-практичній

конференції «Теорія і практика актуальних наукових досліджень» (Львів, 2017), VIII Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпро, 2017), IX Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпро, 2019 р.), 2nd ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry “Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry” (Kyiv, 2017), 4th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry «Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry» (Kyiv, 2019), Всеукраїнському конкурсі студентських наукових робіт зі спеціальності «Екологія» (Полтава, 2020).

Публікації. За темою магістерської дисертації опубліковано тези 5 доповідей, 2 статті в 2 колективних монографіях та подано до опублікування статтю англійською мовою «Anode Material for Oxidation of Organic Acids» до журналу «Materials Today: Proceedings», який входить в науко-метричну базу Scopus.

Структура і обсяг роботи. Магістерська дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків і переліку посилань. Загальний обсяг 92 сторінок, основний текст 61 сторінок, в тому числі 1 таблиця, 17 рисунків. Список використаної літератури включає 56 посилань.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Проблема визначення вуглекислого газу

Діоксид вуглецю за звичайних умов – безбарвний газ, який має кислуватий смак і запах. Розчинність CO_2 у воді незначна: 1 об'єм води за $20\text{ }^\circ\text{C}$ розчиняє 0,88 об'єму вуглекислого газу, а за $0\text{ }^\circ\text{C}$ – 1,7 об'єму. Під тиском 0,6 МПа діоксид вуглецю за кімнатної температури перетворюється в рідину. Рідкий CO_2 зберігають в сталевих балонах. При швидкому переливанні його із балону поглинається внаслідок випарювання стільки теплоти, що CO_2 перетворюється в тверду білу снігоподібну пасту, яка сублімується при мінус $78,5\text{ }^\circ\text{C}$. Твердий вуглекислий газ під назвою «сухий лід» застосовується для охолодження продуктів, для виробництва і зберігання морозива, а також в багатьох випадках, коли необхідно отримати низьку температуру [1].

Атмосферний CO_2 знаходиться в стані постійного обміну з ґрунтом, водами і живими організмами, в результаті чого створюється постійний кругообіг в природі. В цьому кругообігу джерелами CO_2 є вулканічні виверження, вивітрювання вуглецевмісних гірських порід, мікробіологічний розклад органічних сполук над ґрунтом і в ґрунті, дихання рослин і тварин, лісні пожежі і спалювання природного пального. Протистояти викиду CO_2 можуть процеси фотосинтезу рослин, розчинення в морській воді та утворення нерозчинних сполук, насичених карбоном, у вигляді мінеральних відкладень.

Потрапляючи в атмосферу CO_2 , залишається в ній в середньому 2 – 4 роки. Вплив вуглекислого газу виражається не тільки в токсичній дії на живі організми, але і у здатності поглинати інфрачервоні промені. При нагріванні земної поверхні сонячними променями частина тепла у вигляді інфрачервоного випромінювання повертається назад у світовий простір. Це

тепло, яке повертається, частково захоплюється газами, поглинаючи інфрачервоні промені, які в результаті нагріваються. Якщо це явище відбувається в тропосфері, то з ростом температури можуть відбуватися кліматичні зміни («парниковий ефект»).

Збільшення кількості спалюваного природного палива з розвитком індустріалізації, особливо протягом останніх 100 – 200 років, призвело до значного підвищення вмісту CO_2 в атмосфері, і на сьогоднішній день він становить 415 ppm ($1 \text{ ppm} = 1 \text{ см}^3/\text{м}^3$) [2].

Вуглекислий газ необхідний організму не менше, ніж кисень. Тиск вуглекислого газу впливає на кору головного мозку, дихальний та судинно-руховий центри; вуглекислий газ також забезпечує тонус і певну ступінь готовності до діяльності різних відділів центральної нервової системи, відповідає за тонус судин, бронхів, обмін речовин, секрецію гормонів, електролітний склад крові і тканин, а значить, опосередковано впливає на активність ферментів і швидкість майже всіх біохімічних реакцій організму. Для нормальної життєдіяльності в крові має бути 46 мм.рт.ст. вуглекислого газу, а в альвеолярному повітрі – 5,6 %. Швидкість метаболічної продукції CO_2 у дорослої людини в спокої в середньому становить 150 мл/хв [3]. Основним і постійним джерелом CO_2 є мітохондрії, в яких окислення вуглеводеньвмісних субстратів в циклі Кребса супроводжується утворенням енергії. Надлишок кисню і брак вуглекислого газу ведуть до кисневого голодування. Було виявлено, що без наявності вуглекислоти кисень не може вивільнитися зі зв'язаного стану з гемоглобіном (ефект Веріго-Бора), що призводить до кисневого голодування організму навіть при високій концентрації цього газу в крові. Під час інтенсивних занять спортом в крові спортсмена збільшується вміст вуглекислого газу. Виявляється, саме цим спорт і корисний. І не тільки спорт, а будь-яка зарядка, гімнастика, фізична робота, одним словом - рух. Підвищення рівня CO_2 сприяє розширенню дрібних артерій (тонус яких визначає кількість функціонуючих капілярів) і збільшенню мозкового кровотоку [4].

Важливу роль вуглекислий газ відіграє для рослин. Останні десятиліття характерним є постійно зростаюча увага до проблеми підвищення концентрації CO_2 в атмосфері. В рамках сучасної теорії продукційного процесу рослин CO_2 є найважливішим аргументом функції фотосинтезу листка, який в значній мірі визначає інтенсивність фотосинтезу і сумарну продуктивність будь-якого рослинного організму. Встановлено, що в оптимальних умовах освітлення й температури інтенсивність фотосинтезу листя рослин при підвищенні концентрації CO_2 в атмосфері до 0,10–0,20 % зростає в 2-4 рази [5]. Ця властивість рослин, що встановлена в короткочасних вимірах газообміну листка при різних концентраціях CO_2 , дає унікальну можливість вивчення взаємодії фотосинтезу й росту в системі цілої рослини, впливу надлишку асимілятів на активність і властивості фотосинтетичного апарату, взаємозв'язку інтенсивності фотосинтезу і продуктивності, в експериментах із тривалим вирощуванням рослин в атмосфері з підвищеним вмістом вуглекислого газу. Найбільш однозначною реакцією рослин на тривале вирощування в атмосфері з підвищеним вмістом CO_2 є збільшення площі їхньої листкової поверхні, зменшення співвідношення площі листя до сухої маси рослини (відносної площі листя рослини), зростання відносної швидкості росту сухої біомаси, але в основному тільки у початковий період вегетації, і значення чистої продуктивності фотосинтезу. У злаків із підвищеним вмістом CO_2 в атмосфері зростає кількість бокових стебел [6].

Визначення вмісту вуглекислого газу в повітрі навколишнього середовища здійснюють різними методами. Найбільш поширеним є метод поглинання CO_2 барботуванням порції газової суміші через розчин NaOH , із якого потім виділяють у вигляді BaCO_3 або CaCO_3 . Отриманий розчин відфільтровують і розчиняють в кислоті, надлишок якого відфільтровують розчином лугу, після чого розраховують концентрацію CO_2 [7].

Можливі методи визначення CO_2 за допомогою газохроматографічного аналізу, який базується на попередньому концентруванні домішок CO_2 із

повітря за низької температури з наступною термодесорбцією сконцентрованих домішок і їх хроматографічним аналізом. Повітря для аналізу пропускається через охолоджувану рідким азотом стальну колону. Потім колону нагрівають декілька секунд до 20...300 °C і пробу витісняють в хроматографічній колоні з цеолітом, де CO₂ відділяють від домішок (H₂, O₂, N₂, CH₄) при 28 °C.

Інший спосіб дозволяє аналізувати вуглекислий газ після каталітичного перетворення CO₂ в CH₄ з наступним фіксуванням домішок метану. Діоксид карбону попередньо відділяють від O₂, N₂ і легких вуглеводнів у форколоні з охолодженим цеолітом, а потім гідрують CO₂ під дією водню в хроматографічному реакторі з нікелевим каталізатором при 250...300 °C [8].

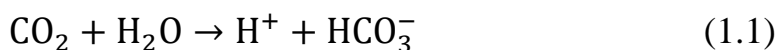
Визначення незначної кількості CO₂ проводять методом титрування. Газ збирають в бюретку і направляють в барботер, де відбувається поглинання вуглекислоти баритовою водою. Після закінчення пропускання газу через баритову воду її титрують відповідним розчином хлоридної кислоти. Знаючи титр до і після аналізу, можна шляхом відповідних розрахунків визначити концентрацію і кількість вуглекислоти.

Існують стаціонарні та переносні пристрої визначення діоксиду вуглецю, дія яких базується на поглинанні молекулою CO₂ світла з довжиною хвилі 4,27 мкм, а концентрація газу визначається за інтенсивністю світла контрольованої довжини.

Розповсюдженим є кондуктометричний метод, заснований на вимірюванні електропровідності лужного розчину, який поглинає CO₂. Газ потрапляє в реакційний посуд, в якому є два електрода, приєднані до потенціометру. Пропускаючи визначену кількість газу і помічаючи зміну електропровідності розчину, можна визначити концентрацію і кількість вуглекислоти. Використання струму високої частоти дозволяє винести електроди із комірки за межі комірки та проводити визначення зміну електропровідності безконтактно. Електроди – пластини з неблагородних металів – щільно притиснуті до зовнішніх стінок кондуктометричної

комірки. Цей метод не має недоліків контактної кондуктометрії, в якій використовуються гладенькі і платиновані платинові електроди, які необхідно періодично чистити і платинувати. В безконтактній кондуктометрії не відбувається утворення осаду карбонатів барію, який утворюється в контактній кондуктометрії при поглинанні карбон (IV) оксиду і осаджується на електродах, вносячи похибки у виміри [9]. Однак недоліком безконтактної кондуктометрії є поляризація електродів і застосування комірки з проточним розчином електроліту при необхідності безперервного вимірювання [10], та загалом низька селективність методу.

Для визначення вуглекислого газу як в рідинах, так і в газах використовують потенціометричний метод. При розчиненні CO_2 у воді утворюється карбонат і бікарбонат:



Потенціометричне титрування сумарного діоксиду вуглецю у водних розчинах проводиться 0,1н сірчаною кислотою з використанням рН-метра. Вміст CO_3^{2-} і HCO_3^- визначається графічно в координатах $V_{\text{H}_2\text{SO}_4} - \text{pH}$; точки еквівалентності при титруванні цих двох аніонів знаходять при досить значній різниці значення рН. Точність вимірювання складає $\pm 5\%$ [12].

Поряд зі скляними індикаторними електродами у промислових датчиках використовуються також металооксидні електроди з телуру, вісмуту і стибію. Електрод зі стибію має найкращі характеристики по точності і швидкості встановлення потенціалу.

Кулонометричне визначення CO_2 проводять або відновленням до СО з наступним детектуванням утвореного газу [12, 13], або пропусканням відомого об'єму аналізованого газу через перемішування механічним способом і постійно оновлюючим розчином електроліту з попередньо встановленим значенням рН. При поглинанні розчином електроліту CO_2 з

газової фази відбувається зміна рН. Електрогенерацією іонів OH^- доводять рН розчину в електролітичній комірці до вихідного значення. Кількість електрики пропорційна вмісту CO_2 в газовій суміші [10].

Запропоновані способи визначення CO_2 кулонометричним титруванням розрізняються поглинальним розчином – диметилформамідом, піридином, ізопропанолом [14]. Однак диметилформамід і піридин дуже нестабільні і мають великий фон, а ізопропанол хоча і стабільний, потребує регенерації після короткочасного застосування через утворення нерозчинних продуктів реакції.

На практиці, оскільки вихід за струмом прямого електровідновлення CO_2 менше 100 %, використовують тільки методи з електрохімічною генерацією титруючого реагента. У зв'язку з цим, електроліз необхідно вести до повного вичерпання діоксиду вуглею в пробі газу, що робить даний метод періодичним.

Однак всі вказані методи не дозволяють проводити оперативний моніторинг вмісту вуглекислого газу через свою тривалість, складність підготовки проби і дискретності визначення CO_2 . Тому для забезпечення моніторингу в повітряному середовищі CO_2 були створені електрохімічні сенсори, які дозволяють проводити оперативне визначення концентрації CO_2 навіть в утруднених для експлуатації місцях.

Найбільш поширеними серед електрохімічних сенсорів набули потенціометричні та вольтамперометричні сенсори.

Сенсори потенціометричного типу поділяються на сенсори з іонселективними електродами і твердоелектролітні сенсори, принцип дії яких заснований на залежності між активністю визначуваної речовини і потенціалом робочого електрода, розрахований за рівнянням Нернста. Обов'язковою умовою є оборотність протікання потенціалвизначуваної реакції [15].

В газовому аналізі використовуються амперометричні сенсори, на яких підтримується постійний потенціал робочого електрода, який відповідає

області граничного дифузійного струму визначуваної речовини. Для цих сенсорів характерна лінійна залежність між струмовим сигналом і концентрації визначуваного компонента в порівняно вузькому діапазоні концентрацій [15, 16]. Амперометричні сенсори можна розділити на два типи: сенсори з зовнішнім джерелом напруги і сенсори гальванічного типу. На сенсорах першого типу постійне значення потенціалу робочого електрода підтримується за допомогою зовнішнього потенціостатуючого пристрою, а на сенсорах другого типу - за допомогою малополяризуємого допоміжного електрода. Перевагою амперометричних датчиків є можливість точного і швидкого визначення широкого спектру електрохімічних активних газів в інтервалі концентрацій від 10^{-1} до 10^{-9} моль/л [17].

Незалежно від типу вимірювального пристрою чи методу визначення концентрації газу її точне встановлення можливе лише за умови, коли однозначно відома залежність відгуку вимірювача газу на вміст газу в пробі. Саме тому усі засоби контролю за вмістом газу в повітрі потребують калібрування та періодичної перевірки.

1.2 Способи калібрування газових сенсорів

Правильність більшої кількості вимірювань різними типами газоаналізаторів забезпечується їх попереднім калібруванням із використанням стандартних газових сумішей. Їх можна отримати змішуванням чистих газів, в яких концентрацію кожного із компонентів можна розрахувати, використовуючи відповідні рівняння або вимірюючи масу дозованих компонентів в суміші, при цьому дозовані компоненти не повинні мати неконтрольовані домішки, а склад основного компоненту повинен бути не менше 99,5 %.

Стандартні газові суміші можуть бути приготовлені методами статичного та динамічного дозування [18]. Перші засновані на вимірюванні

параметрів стану (об'єму і тиску), другі – на визначенні параметрів потоків (витрата змішуваних компонентів) або параметрів газоносія.

Статичні методи приготування калібрувальних сумішей газів передбачають наявність еталонних газобалонних сумішей, які в заданій кількості вводять у калібровану замкнену ємність. Метод дозволяє готувати суміші з будь-якою концентрацією визначуваного компонента, проте мало придатний для перевірки великої кількості газоаналізаторів внаслідок зміни складу газоповітряної суміші, відрізняється значними габаритами газобалонної техніки та неможливістю автоматизації процесу.

Застосування динамічних методів має найкращий результат у тих випадках, коли необхідний безперервний газовий потік з відомою концентрацією компонентів. Найпростішим варіантом методу є створення газової суміші змішуванням потоків газу-розбавлювача та газу-визначуваного компонента, що дозволяє швидко змінювати концентрацію суміші у широких межах, однак для отримання досить низьких концентрацій ($10^{-4} \dots 10^{-6} \%$) необхідне 2-3-ступінчасте розбавлення, що ускладнює використання методу, оскільки витрата і дозування пристрою повинні бути прецизійними. Проте в будь-якому разі метод потребує наявності балонної техніки, а апаратура відрізняється значними габаритами.

Існують динамічні установки для отримання низьких концентрацій токсичних газів, необхідних для калібрування фотоколориметричних газоаналізаторів, принцип дії яких базується на видуванні парів калібрувальної речовини із барботера з розчином досліджуваних домішок і наступним розбавленням цих парів повітрям. Метод дозволяє отримувати стандартні суміші з повітрям парів синильної кислоти, фосгену, аміаку, формальдегіду і деяких інших речовин з концентрацією від $0,1 \text{ мг/м}^3$ до $1,0 \text{ мг/м}^3$ [14].

Значного поширення набули інфрачервоні сенсори, під час калібрування яких сенсор потрапляє до відомого джерела газу, приймаються багаторазові показання, обчислюється середнє значення, а різниця між новим

показанням та початковим значенням зберігається у пам'яті. Це значення автоматично додається або віднімається до будь-яких наступних показань, вимірюваних сенсором під час використання [19].

Можливий також метод калібрування інфрачервоних сенсорів, в якому інфрачервоні випромінювання поглинаються молекулами CO_2 , що відповідає мольній концентрації. Коли тиск збільшується, число молекул в заданому об'ємі також збільшується за лінійним законом. Рівень CO_2 при різних тисках розраховується за відповідною формулою [20].

Існують інфрачервоні сенсори на основі оптичних методів. Автоматичний режим калібрування датчика вуглекислого газу заснований на використанні початкового газу. Датчик розроблений для розпізнавання характерної швидкості зміни концентрації вуглекислого газу, яка б вказувала на початкову процедуру калібрування [21]. У автомобільній промисловості також зростає потреба в технології датчиків діоксиду вуглецю для підвищення якості, безпеки та комфорту автомобілів. Наприклад, відомо, що концентрація вуглекислого газу в повітрі згоряння двигуна може бути використана для визначення кількості відпрацьованих газів, які знову вводяться в повітря горіння двигуна. Це пояснюється тим, що концентрація вуглекислого газу у вихлопі двигуна значно вища, ніж навколишнє повітря [22].

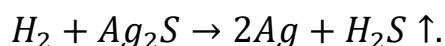
Спосіб створення калібрувальних сумішей електрохімічним методом здійснюється за допомогою пристрою, який містить каскад резисторів, покритих сполукою, яка виділяє заздалегідь визначений газ у відповідь на підвищення температури резистора. Покриття являє собою суміш оксалату металу, обраного з групи лужних або лужноземельних металів, зв'язуючого матеріалу та загусника. Зв'язуючим матеріалом є негативно заряджений гідрофобний колоїд, що містить водну суспензію частинок політетрафлороелієнної смоли, неіонний змочувач та стабілізатор, а загусником – гідроксиетилцелюлоза. Переважно, оксалат металу обраний із групи оксалату натрію, оксалату кальцію, оксалату калію та оксалату магнію.

При підвищенні температури до 150...300 °С відбувається викид оксиду вуглецю з покриття елемента в шлях дифузії газу [23].

Розроблена установка мікродозування CO₂, яка призначена для отримання ГС при вмісті вуглекислого газу в межах 10 мг/м³ – 2%. Особливість установки – приготування сумішей зі 100%-вого вуглекислого газу, принцип дії якої складається в безперервному дозованому витісненні CO₂ через багатоступінчасту систему розбавлення.

Установка мікродозування CO₂ дифузійним методом при вмісті вуглекислого газу $5 \cdot 10^{-4} \dots 5 \cdot 10^{-3}\%$ заснована на використанні явища проникнення CO₂ через тонку силіконову мембрану. Калібрування мікродозаторів виконують методом виміру втрат тиску в посуді із-за дифузії вуглекислого газу. Для цього необхідно проводити періодичний вимір атмосферного тиску і тиску в посуді.

Значно меншого поширення набули електролітичні методи мікродозування речовин з метою приготування калібрувальних сумішей газів. Електролізом розплавленої при 250°C евтектичної суміші нітратів натрію і калію при пропусканні осушеного аргону зі швидкістю 200 мл/хв через катодну і анодну камеру кулонометричної комірки вдається отримати концентрації діоксиду азоту на рівні 10⁻⁶ %. Змінюючи густину струму і швидкість газа-розбавника, можна варіювати концентрацію в широкому діапазоні. Електрохімічна реакція генерування сірководню дозволила отримати низьку концентрацію цього газу після змішування з газом-розбавником:



Кулонометричний дозатор галогенів з концентрацією менше 1 мг/м³ з похибкою ~ 7% використовується для градуювання і контролю правильності роботи аналізаторів галогенів при визначенні їх в атмосфері [8].

Серед відомих способів дозування особливе місце має кулонометрія. В кулонометричному методі при 100%-вій ефективності струму на робочому електроді отримують дозуючий газ, маса якого є функцією витраченої кількості електрики. Кулонометричне дозування можна виконувати двома способами: введенням компоненту, утвореного на робочому електроді, безпосередньо в потоці газу-носія або отримання газової суміші відповідного складу за рахунок взаємодії продукту, утвореного на робочому електроді, з газом-носієм або домішками, які вводяться для цієї мети.

Перший спосіб застосовують для отримання газових сумішей з відомим вмістом O_2 , H_2 , Cl_2 , CO_2 , а другий – для отримання водяної пари, оксиду вуглецю. Для отримання електролізом стандартної концентрації дозованого газу по першому способу необхідно дотримуватися наступних вимог:

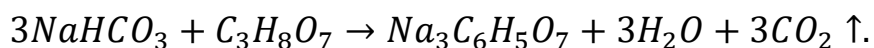
- 1) при тривалому електролізі 100%-ва ефективність струму генерації не повинна порушуватись під впливом побічних процесів;
- 2) необхідний рівень концентрації дозованого газу повинен досягатися досить швидко;
- 3) концентрація дозованого газу в потоці газу-носія повинна підтримуватися на заданому рівні протягом визначеного часу;
- 4) правильність і відтворюваність дозування повинні бути на відповідному метрологічному рівні.

Основною проблемою виконання даних вимог є те, що отримання необхідної концентрації дозованого компонента в газовому потоці відбувається після насичення розчину електроліту галогеном. Вирішенням цієї проблеми було створення кулонометричного дозатора [24] з частково зануреним в розчин електроліту робочий електрод. За рахунок часткового занурення робочого електрода в розчин електроліту генерація галогену тривалий час відбувається з 100%-вим виходом за струмом, швидко досягається рівень його необхідної концентрації і забезпечується повне виділення газом-носієм із розчину електроліту дозованої речовини.

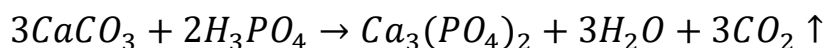
Існують генератори для калібрування вуглекислого газу за рахунок внутрішньої генерації еталонного газу CO₂ [25-29]. Спосіб включає в себе виділення відомої кількості CO₂ на твердому електроді, який нагрівається на нагрівальному пристрої і змішуванням його з газом-розбавлювачем для забезпечення вихідного значення концентрації CO₂, яка далі подається на сенсор.

Також створені генератори CO₂ [30, 31], які мають порошкові покриття, що протидіють вологи, іржі та знебарвленню і використовуються для підвищення рівня атмосферного рівня CO₂, що сприяє збільшенню продуктивності росту рослин. Генерація вуглекислого газу відбувається за рахунок повного спалювання рідкого пропану або твердого пального та розбавлення його газом-носієм. Автоматичні генератори CO₂ забезпечують та підтримують рівень вуглекислого газу, необхідний для задоволення максимального росту рослин, а також оснащені функцією безпеки, тобто відключають джерело газу під час їх експлуатації.

Розроблена порошкова газогенеруюча система, яка не вимагає постачання води в систему і використовується для підвищення концентрації CO₂, яка необхідна для культивування мікроорганізмів. Генерація вуглекислого газу відбувається при взаємодії лимонної кислоти та гідрокарбонату натрію [32]



Розроблено спосіб, який дозволяє ввести CO₂ у повітряну суміш з концентрацією необхідною для моніторингу CO₂. Даний спосіб використовується для генерації вуглекислого газу за допомогою кислотної реакції (при 47 °C):



і з подальшим змішуванням реакційного газу з повітрям [33].

Можливий спосіб генерації випробувальних газів шляхом змішування двох або більше хімічних реагентів разом. Газогенеруюча система складається з матричного матеріалу, який підбирається таким чином, щоб реагенти не реагували між собою при температурі навколишнього середовища. При нагріванні суміші до досить високої температури, ніж матриця, матеріал плавиться і реагент, якого більше, розчиняється в матриці, таким чином, дозволяючи реагентам змішуватися і продукувати випробувальний газ. У систему включений пристрій, призначений для подачі випробуваного газу [34].

Для отримання діоксиду карбону можна використати реакцію розкладання оксалатної кислоти анодним струмом. Електроліз проводять в герметичній електрохімічній комірці на платиновому електроді при значенні струму 1...4 мА. Для отримання 100 %-вої ефективності струму анод частково занурювали в розчин електроліту. Отриманий метод дозволив одержати стандартні газові суміші CO_2 з похибкою, яка не перевищує 2 % протягом 8 год при одній заправці розчину електроліту [18].

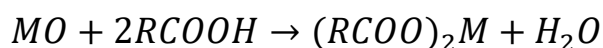
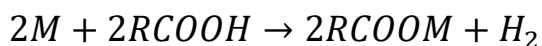
1.3 Електрохімічна система генератора газоповітряної суміші

Карбонові кислоти, завдяки карбоксильній групі, полярні і можуть брати участь в утворенні водневих зв'язків. Такими зв'язками з молекулами води пояснюється необмежена розчинність нижчих кислот ($\text{C}_1\text{-C}_4$) у воді і спирті. Вищі кислоти у воді розчиняються погано, але добре розчиняються в етиловому спирті і діетиловому ефірі. Це пов'язано з гідрофобними властивостями радикала в кислоті: чим більше маса радикала, тим менше кислота розчинна у воді.

Карбонові кислоти є слабкими електролітами, константа дисоціації монокарбонових кислот зменшується зі збільшенням числа атомів вуглецю в радикалі [35]:



Карбонові кислоти взаємодіють як з металами, оксидами і гідроксидами, так і з карбонатами, утворюючи карбоксилати [36]:



В результаті окиснення карбоксилатів утворюється вільний радикал і вуглекислий газ, дана реакція відома як Кольбе (рис. 1.1). Однак можливе поглинання електрона від радикалу, що призводить до утворення карбоксикатіону, а потім і продукту в розчині (дана реакція не відноситься до Кольбе) [37].

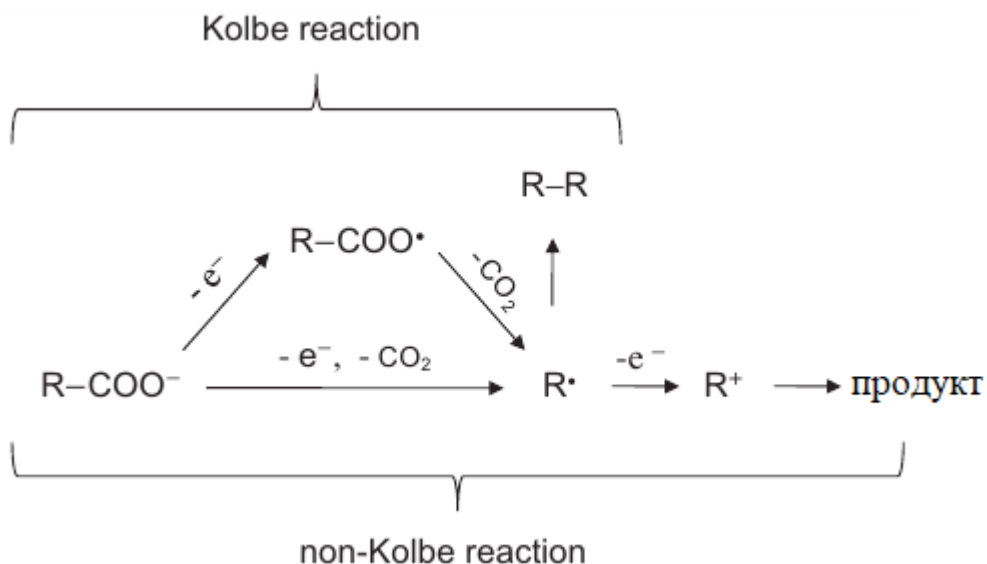
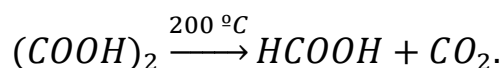


Рисунок 1.1 – Схема окиснення карбонових кислот

У дикарбонових кислот в порівнянні з одноосновними кислотами підвищені кислотні властивості. Причиною цього є не тільки додаткова дисоціація по другій карбоксильній групі, а й іонізація другого карбоксилу,

яка протікає значно важче і внесок в кислотні властивості другої константи незначний.

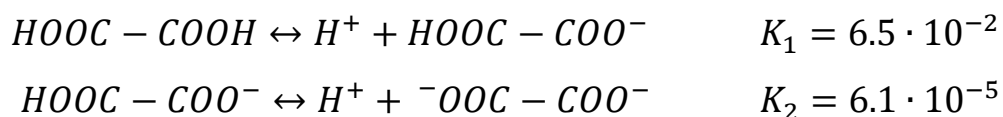
Взаємне розташування карбоксильних груп в дикарбонових кислотах істотно впливає на їх хімічні властивості. Перші гомологи, в яких COOH -групи зближені, – щавлева і маленова кислоти – здатні при нагріванні відщеплювати діоксид вуглецю, в результаті чого вони втрачають карбоксильну групу. Здатність до декарбоксилювання залежить від будови кислоти. Декарбоксилювання щавлевої кислоти використовується як лабораторний метод синтезу мурашиної кислоти.



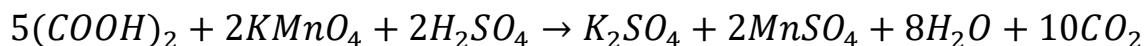
Декарбоксилювання похідних маленової кислоти є важливим етапом в синтезі карбонових кислот, а декарбоксилювання ди- і трикарбонових кислот характерно для багатьох біохімічних процесів.

Щавлева кислота і оксалати використовуються в текстильній і шкіряній промисловості як протрава. Вони слугують компонентами анодних ванн для осадження металічних покриттів – алюмінію, титану і олова. Щавлева кислота і оксалати є реагентами, які використовуються в аналітичній і органічній хімії. Вони входять в склад для видалення іржі і оксидних плівок на метали, використовуються для осадження рідкоземельних елементів [38].

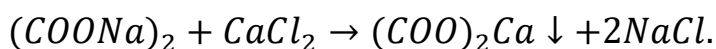
У водному розчині щавлева кислота дисоціює ступінчасто, але дисоціація відбувається переважно за першою стадією:



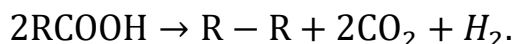
Щавлева кислота не утворює ангідриду, здатна легко окислюватися до вуглекислого газу. Ця реакція використовується в аналітичній хімії для встановлення точної концентрації розчинів перманганату калію.



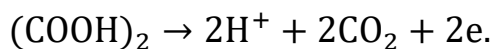
Якісною реакцією для виявлення щавлевої кислоти і її солей є утворення нерозчинного оксалату кальцію [39]:



Найбільш перспективним методом отримання CO_2 є електроліз водних розчинів органічних кислот, класичним прикладом якого є утворення алкільних радикалів (реакція Кольбе) [40]:



Якщо використати в якості електроліту щавлеву кислоту, можна позбутися від побічного алканового продукту [41]:



Проведено ряд досліджень щодо рН і природи електроліту щавлевої кислоти [42]. При рН 2,5 найвища активність спостерігалась у чистому виді, ніж при додаванні до розчину таких кислот як хлоридна, фосфатна, перхлоратна, сірчана, це вказує на те, що присутність будь-якого стороннього іону зменшує каталітичну активність. При рН 0,5 ступінь окиснення щавлевої кислоти була вище в хлоридній кислоті, ніж у сульфатній. Отже, чим менше адсорбований іон на поверхні електроду, тим вище активність окиснення оксалатної кислоти.

На рис. 1.2 наведена залежність питомої електропровідності від концентрації щавлевої кислоти при різних значеннях температури. Встановлено, що найбільша електропровідність розчину досягається при 70°C, однак максимальне значення концентрації, яка відповідає даній електропровідності не залежить від температури розчину і складає 3,8 моль/л. При температурі менше 70 °C недостатня розчинність кислоти не дозволяє провести виміри в межах існування концентраційного максимуму питомої електропровідності [43].

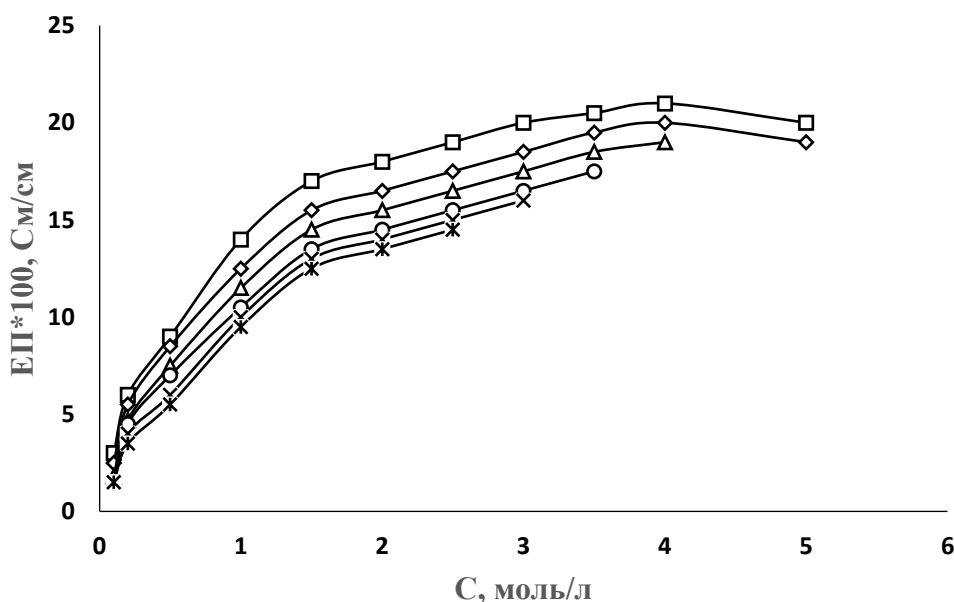
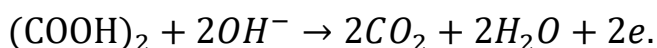


Рисунок 1.2 – Залежність питомої електропровідності водних розчинів щавлевої кислоти від концентрації електроліту

Окиснення щавлевої кислоти протікає лише при досягненні потенціалу анода, який становить приблизно 2,0 В, тому для її окиснення необхідні жорсткі умови. Відповідно, вибір матеріалу аноду у водному розчині щавлевої кислоти обмежений насамперед матеріалами, на яких велика перенапряга виділення кисню і низькою перенапрягою окиснення оксалат-іонів [40].

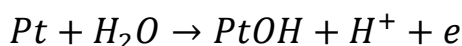
Використання матеріалу з високим ступенем окиснення, такого як алмаз, легований бромом з додаванням Ta, Nb і W, які наносяться хімічним осадженням із парової фази, застосовується при очищенні стічних вод для окиснення карбонових кислот. У випадку використання анодів Nb/V при очистці стічних вод, було успішно видалено фармацевтичні препарати, барвники, нафта, пестициди і гербіциди. Дані аноди використовували також для окиснення щавлевої кислоти. Встановлено, що при значних густинах струму відбувається накопичення молекул OH^- , які сприяють швидкому утворенню вуглекислого газу [44]:



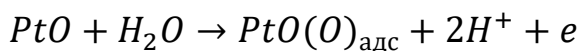
Графітові аноди хімічно стійкі, мають високу електропровідність і механічну стійкість. Однак в процесі електролізу здатні до руйнування, за рахунок поступового окиснення графітової поверхні до діоксиду і оксиду вуглецю. Більшого поширення набуло застосування склографіту, який відрізняється більшою хімічною стійкістю в агресивних середовищах, достатньою провідністю та меншою пористістю, що обумовлює його практично повну газонепроникність як матеріал аноду [43].

Діоксид свинцю під час електролізу щавлевої кислоти поводить себе аналогічно до графіту. Найбільшого застосування набули аноди, отримані нанесенням діоксиду свинцю на титанову основу. Під час роботи PbO_2 анодів швидко виникає перехідний опір між титановою основою і активним шаром, що призводить до виведення аноду з ладу. Для запобігання цього на всю поверхню аноду наносять тонкий шар платини або металів платинової групи або їх оксидів, або інших електропровідних матеріалів, стійких при анодній поляризації. Захист титанової основи електрода від окиснення можливий шляхом нанесення на електрод шару графіту або карбіду титану. Можливе отримання гладкого щільного осаду PbO_2 на графіті при електролізі із розчинів солей свинцю та міді.

Каталітична активність і стійкість при анодній поляризації обумовлює використання платини як анодного матеріалу. Стійкість платини обумовлена властивостями оксидів, які утворюються на її поверхні при анодній поляризації. При потенціалах 0,7...0,9 В на поверхні платинового електрода відбувається хемосорбція кислотвмісних частинок з утворенням оксидів по схемі:



Формування моношару хемосорбованого кисню з формальною стехіометрією оксиду PtO відбувається при потенціалі 1,4...1,5 В. При більш позитивних потенціалах відбувається утворення оксиду платини з більш високим ступенем окиснення $PtO(O)_{\text{адс}}$ (α -оксид):

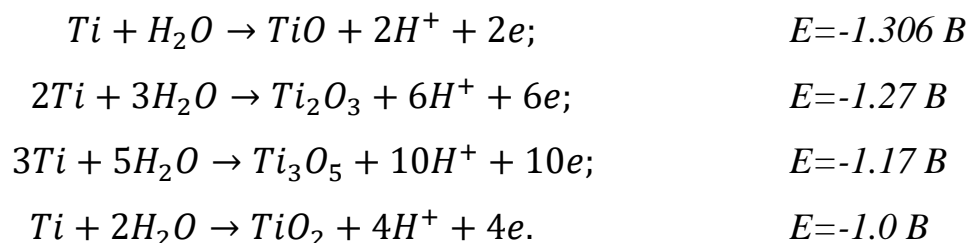


В області потенціалів 2,1...2,3 В під шаром оксиду починає рости шар фазового характеру β -оксида з меншим ступенем окиснення. Поляризація платинового аноду до ще більш позитивних значень потенціалів (2,7...2,8 В) супроводжується утворенням оксидів PtO_3 , які мають пероксидну будову.

Недоліком платинових анодів є їх висока вартість. З метою економії дорогоцінного металу були запропоновані аноди, в яких платина наноситься тонким шаром на основу, зберігаючи пасивний стан за рахунок наявної на її поверхні оксидної плівки. Найбільш широке розповсюдження в якості основи отримав титан. Пасивні плівки на поверхні титану мають напівпровідну природу і володіють іонною провідністю. З ростом товщини плівки із оксидів титану утворюється шар, який має високий питомий опір. Пробій плівки відбувається при досягненні потенціалу, який називається потенціалом пробою, який залежить від природи електроліту, температури і інших умов і

зазвичай встановлюється в межах 5...15 В, що значно вище реального потенціалу, при якому протікають анодні реакції.

Пасивність титану обумовлена утворенням на його поверхні оксидної захисної плівки.



В широкому діапазоні потенціалів від -1,3 В до +0,65 В на титані можливе утворення як гідридів, так і оксидів, що уповільнюють корозію титану в кислотах. Також для підвищення корозійної стійкості титану його легують невеликою кількістю рутенію, платини або паладію [40].

Досліджено вплив щавлевої кислоти на корозійну стійкість сталі з додаванням сірчаної кислоти. Встановлено, що щавлева кислота є хорошим інгібітором корозії сталі в розбавлених розчинах $10^{-7} \dots 10^{-5}$ М при $\text{pH} \geq 3$, однак при $\text{pH} \leq 3$, корозія сталі не відбувається [45].

Різними електрохімічними методами було досліджено поведінку полікристалічного нікелю в розчинах щавлевої кислоти з різною концентрацією і температурою розчину. В діапазоні концентрацій 0,01...0,5 М щавлева кислота може підтримувати ріст плівки на нікелі, перехідний опір плівки збільшується, а її відносна товщина зменшується з ростом концентрації. Це пояснюється тим, що оксалат-іони в якості комплексу бідентату можуть утворювати компактні плівки з кращими механічними властивостями на металічному нікелі. Однак при підвищенні температури відбувається зниження перехідного опору і збільшення відносної товщини, що вказує на ріст більш товстої плівки з більшою дефектністю, вірогідно, через термічну активацію процесу корозії. Встановлено, що при додаванні до 0,5М розчину щавлевої кислоти 0,1М

розчину галогенідів змінюється опір плівки на нікелі, при цьому швидкість корозії збільшується в ряду $I^- < F^- < Cl^- < Br^-$. Йодид-іон проявляє герметизуючі властивості для поверхневої плівки за рахунок адсорбції на вільних від оксиду активних центрах, що призводить до підвищення його бар'єрних властивостей, запобігаючи тим самим розчинення металічного нікелю [46].

Досліджено поведінку гетеролігандних комплексів нікелю і собальту, утворених в розчині щавлевої кислоти. Так в системі Ni(II)-2-гідроксиетилімінодиоцитова кислота-щавлева кислота мольного складу 1:2:2 щавлева кислота відіграє роль первинного ліганду утворюючи комплекси $[NiHOx]^+$ і $[NiOx]$, а далі приєднується H_2Heida (2-гідроксиетилімінодиоцитова кислота) утворюючи комплекс $[NiHeidaHOx]^-$ з виходом 52 % (при pH 2,3). Потім цей комплекс депротонується з утворенням $[NiHeidaOx]^{2-}$, вихід якого становить 94 % (при pH 6,0). Одночасно з гетеролігандним комплексом в інтервалі $1,2 < pH < 6,0$ існує ще і оксалат нікелю $[NiOx_2]^{2-}$ з виходом 35 % (при pH 4,0). Подальше зниження кислотності призводить до того, що комплекс $[NiHeidaOx]^{2-}$ приєднує ще одну молекулу H_2Heida , утворюючи змішаний дикомплекс складу $[NiHeida_2Ox]^{4-}$. Це накопичення відбувається в інтервалі $6,0 < pH < 14,0$ з максимальним виходом 38 %. При $pH > 11,0$ даний комплекс гідролізується, і накопичується комплекс $[Ni(OH)HeidaOx]^{3-}$ з виходом 59 % (при pH 13,8). При збільшенні концентрації щавлевої кислоти в 5 разів зменшується частка $[NiHeidaHOx]^-$, але одночасно збільшується вміст комплексів $[NiHeida_2Ox]^{4-}$ і $[Ni(OH)HeidaOx]^{3-}$.

Аналогічні закономірності спостерігаються і в системі Co(II)- H_2Heida - H_2Ox , де роль первинного ліганду також відіграє щавлева кислота. Однак вихід гетеролігандних комплексів значно менше в порівнянні з комплексами нікелю.

Математичне моделювання рівноваги в системах M(II)- H_2Heida - H_2Ox показало, що в кислому середовищі в основному переважають гомолігандні

комплекси металів з щавлевою кислотою. В системі $\text{Co(II)}-\text{H}_2\text{Neida}-\text{H}_2\text{Ox}$ випадає малорозчинний оксалат кобальту, який розчиняється по мірі збільшення концентрації гідроксид-іонів з утворенням гетерокомплексів [47].

Оксалати олова і заліза, як і оксалати кобальту і нікелю, практично нерозчинні в воді, але при взаємодії з надлишком щавлевої кислоти утворюють розчинні сполуки, що містять комплексні іони $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ і $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$. Досліджено поведінку сталевих анодів, на які осаждено шар олова в щавлевій кислоті концентрацією 0,25; 0,50; 0,75 і 1,00%. Для розчинів щавлевої кислоти концентрацією 0,25 і 0,50% на початку випробування спостерігається максимальна швидкість рівномірної корозії, яка протягом 8-16 годин знижується до стаціонарного значення. Такий характер процесу пояснюється накопиченням на поверхні заліза нерозчинних продуктів корозії (переважно оксалатів олова). Для розчинів концентрацією 0,75 і 1,00% на початку випробування спостерігається максимальна швидкість рівномірної корозії, яка протягом 8-12 годин знижується до 48-51 мкм/рік. Протягом наступних 48-72 годин спостерігається зниження швидкості корозії до мінімального значення (1,04 мкм/рік для 0,75% розчину і 2,95 мкм/рік для 1,00% розчину). В подальшому впродовж 4 годин відбувається збільшення швидкості корозії і встановлюється стаціонарний режим. Такий характер процесу пояснюється осадженням оксалатів в початковому періоді і подальшим їх частковим розчиненням внаслідок утворення комплексних іонів $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ і $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ [48].

На підставі аналізу експериментальних і теоретичних залежностей окисного потенціалу від концентраційних змінних встановлено, що в кислому середовищі мідь з щавлевою кислотою утворюють мономерні комплексні сполуки. У нейтральній і слаболужних середовищах утворюються поліядерні і гетеровалентні координаційні сполуки. Залежність величини окислювального потенціалу від рН розчину вказує на те, що в кислому середовищі при рН = 1,05 величина $\varphi_{\text{ок}} = 120$ мВ. При збільшенні рН до 10,6 величина окисного потенціалу зсувається в негативну область до

-70 мВ, тобто зсув потенціалу відбувається майже на 2.0 В. Такий великий зсув потенціалу свідчить про збільшення стійкості комплексів $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ зі зменшенням кислотності середовища [49].

Окиснення оксалатної кислоти також можливе на електродах на основі сплаву Ag-Au, Cu-Au, Ag-Pd і Cu-Pd. Дані системи можна розділити на дві групи:

- сплави паладію, які є більш ефективними електрокаталізаторами в порівнянні з чистим паладієм, якщо його вміст в сплаві становить не менше 50%;
- сплави золота, електрокаталітична активність яких нижче, ніж чистого золота.

Каталітична активність сплаву при анодному окисненні щавлевої кислоти проявляє електропозитивний благородний метал (Au або Pd), роль електронегативного (Cu або Ag) при концентрації менше 50 % вторинна і зводиться до зміни поверхні електроду. В сплавах з об'ємним вмістом міді або срібла більше 70 % селективний розпад електронегативного металу домінує над процесом електроокиснення щавлевої кислоти.

Механізм електрокаталітичного окиснення щавлевої кислоти в розчинах сірчаної кислоти на золотому і паладієвому електродах однаковий. Окиснення протікає через стадію швидкої, квазіоборотної адсорбції моноаніону $HC_2O_4^-$ з наступним відносно повільним адсорбційним накопиченням проміжного продукту його іонізації – радикалу HC_2O_4 або HC_2O_2 , що є причиною зниження швидкості реакції з часом [50].

Значно більшу корозійну стійкість мають оксиди металів у порівнянні із самими металами при анодній поляризації, що стало передумовою створення анодів з використанням в якості активного шару електроду оксидів металів, суміші їх оксидів, сумішей оксиду металу з металами. Найбільшого поширення в електрохімічному виробництві набули оксидорутенієві-титанові аноди. ОРТА складається з титанової основи, на яку нанесений активний шар, який складається з діоксиду рутенію RuO_2 і діоксиду титану TiO_2 .

Оксид рутенію володіє металічною провідністю і високою каталітичною активністю.

Діоксид олова володіє високою провідністю, стабільний в кислих, нейтральних і лужних середовищах. Він також має високу перенапругу виділення кисню і може використовуватись при окисненні органічних і неорганічних речовин. Використання SnO_2 на титані запропоновано в якості анодів для повного або часткового руйнування органічних кислот в стічних водах. Дані аноди готують шляхом розпилення або нанесення пензлем розчину хлориду олова з наступною термічною обробкою. Запропоновано легувати даний анод стибієм, що підвищило його стійкість і швидкість окиснення органічних речовин [51].

Катодний процес полягає у відновленні протонів з утворенням водню. Основними вимогами до матеріалу катода є низька перенапруга водню і корозійна стійкість електрода в умовах протікання процесу.

Низьку перенапругу виділення водню мають благородні метали – платина, паладій, іридій, рутеній, золото. В якості катодного матеріалу використовують платину, яка має найнижчу перенапругу виділення водню. Катоди з платини використовують для електрохімічного відновлення відповідних класів органічних сполук і в тих випадках, коли цільовий процес відбувається на аноді, а потенціал катода повинен бути мінімальним. З економічної точки зору платинові метали в електрохімічному виробництві використовуються обмежено, тому доцільно використовувати катоди, виготовлені зі сталі, нікеля, кобальта, міді [40, 41].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Точне визначення вмісту діоксиду вуглецю в навколишньому середовищі можливе лише за умови періодичної перевірки засобів моніторингу, що потребує наявності джерела потоку газової суміші із точно відомим вмістом визначуваного компоненту.

2. Контрольований синтез CO_2 впродовж визначеного терміну можливий за рахунок електрохімічного окиснення карбонових кислот, зокрема, оксалатної кислоти.

3. Розробка електрохімічного генератора діоксиду вуглецю являє собою достатньо складну технічну задачу, зважаючи на високу агресивність органічних кислот по відношенню до переважної більшості відомих електродних матеріалів через утворення проміжних комплексних сполук, що заважають пасивації металу, особливо за наявності конкурентної реакції виділення кисню. Проте перспективними можуть виявитись оксидні матеріали на основі свинцю, нікелю або олова, яке відоме своєю стабільністю в середовищі органічних кислот.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В роботі використовували електроди, виконані як на основі із компактного металу (титан, алюміній), так і на основі із порошку титану.

Підготовка титанової основи електродів полягала в обробці в розчині 120 г/л NaOH впродовж 20 хв з подальшим травленням в 400 г/л H_2SO_4 впродовж 10 хв для зменшення товщини шару TiO_2 .

Підготовку алюмінієвої основи електродів проводили наступним чином:

- знежирення за 60 °C в розчині 20 г/л NaOH + 30 г/л Na_3PO_4 + 30 г/л Na_2SiO_3 впродовж 30 хв;
- травлення в 120 г/л NaOH впродовж 5 хв;
- освітлення в 300 г/л HNO_3 впродовж 30 сек.

Пресовану композицію з порошку титану марки ПТЕМ з розміром зерна 0,05...0,10 мм та порошку графіту марки ГС-1 (масове співвідношення титану та графіту 10:1) виготовляли пресуванням при зусиллі 360 МПа, що перевищувало межу текучості титану.

Діоксидносвинцеві електроди (PbO_2/Ti) одержували електрохімічним осадженням PbO_2 на титанову або графітову основу з нітратного електроліту складу: 250 г/л $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 50 г/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ при температурі 18-25 °C і густині струму 1,5 А/дм². На поверхні свинцевого електрода шар PbO_2 формували анодною поляризацією за анодного потенціалу +2,0 В у 10%-вому розчині сульфатної кислоти.

Частину електродів виготовляли на титановій основі, на яку термохімічним розкладанням відповідних хлоридів наносили шари платини (Pt/Ti) або оксиду рутенію (RuO_2/Ti).

Діоксидноолов'яні електроди (SnO_2/Al) отримували на попередньо підготовленій алюмінієвій основі, яку анодували в 200 г/л H_3PO_4 при напрузі 30 В впродовж 15 хв, після чого електролітично осаджували 15 мкм міді з

розчину складу: 200 г/л CuSO_4 , 50 г/л H_2SO_4 , 5 г/л $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. На отриманий підшар міді електролітично осаджували олово товщиною 10 мкм з розчину складу: 50 г/л SnSO_4 , 100 г/л H_2SO_4 , 20 г/л фенол, 6 г/л столярний клей. Електрод термічно окислювали в муфельній печі при 380...400 °С впродовж 4 годин.

На титановій основі діоксид олова (SnO_2/Ti) отримували електролітичним осадженням 15 мкм міді з розчину складу: 200 г/л CuSO_4 , 50 г/л H_2SO_4 , 5 г/л $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. На отриманий підшар міді електролітично осаджували олово товщиною 10 мкм з розчину складу: 50 г/л SnSO_4 , 100 г/л H_2SO_4 , 20 г/л фенол, 6 г/л столярний клей. Електрод термічно окислювали в муфельній печі при 380...400 °С впродовж 4 годин.

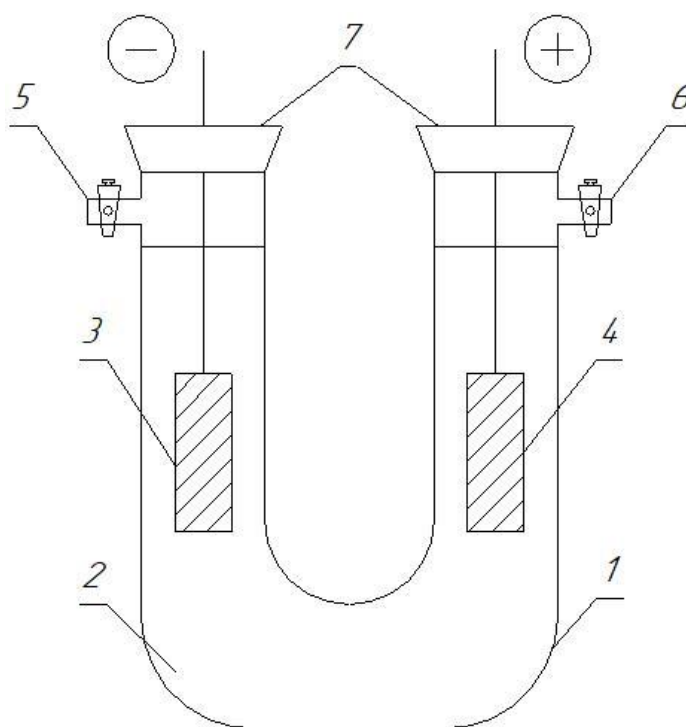
Виготовлення електродів оксиду нікелю (NiO/Al) на алюмінієвому стрижні проводили електролітичним осадженням нікелю товщиною 20 мкм із розчину: 140 г/л NiSO_4 , 75 г/л MgSO_4 , 15 г/л NH_4Cl , 15 г/л H_3BO_3 при густині струму 1,5 А/дм² і температурі 50 °С. Отриманий електрод термічно окислювали в муфельній печі при 560...580 °С впродовж 2 годин.

На титановій основі оксид нікелю (NiO/Ti) отримували електролітичним осадженням нікелю товщиною 20 мкм за температури 50 °С і густини струму 2 А/дм² з розчину складу: 300 г/л NiSO_4 45 г/л NiCl_2 , 40 г/л H_3BO_3 . Електрод термічно окислювали в муфельній печі при 560...580 °С впродовж 2 годин.

Діоксидні нікель-олов'яні електроди ($\text{SnO}_2 - \text{NiO}/\text{Ti}$) на титановій основі виготовляли шляхом нанесення нікелевого підшару товщиною 14 мкм з розчину складу: 300 г/л NiSO_4 45 г/л NiCl_2 , 40 г/л H_3BO_3 при густині струму 2 А/дм² і температури 50 °С. На нікелевий підшар електролітично осаджували сплав олово-нікель товщиною 15 мкм при 0,5 А/дм², температури 50 °С з розчину складу: 300 г/л NiCl_2 , 50 г/л SnCl_2 , 100 г/л NH_4F . Далі електрод піддавали термічній обробці впродовж 5 годин при температурі 500 °С.

Дослідження в гальваностатичному режимі проводили в U-подібній комірі 1 (рис. 2.1), в яку заливали 10 %-вий робочий розчин 2 (молярна

концентрація 1,1 моль/л, $\text{pH} \sim 0,7$), концентрація якої була близька до насичення; катод виготовлений із сталі, а анод з відповідного матеріалу закріплювали за допомогою титанового струмопідводу. Катодна та анодна камери щільно закриті гумовими пробками 7. Відбір проби газу, який виділився на аноді, збирали для газового аналізу через патрубок 6. Дана конструкція дозволяє забезпечити надійне розділення газоподібних продуктів електролізу, однак ускладнена високим значенням напруги, через значну міжелектродну відстань.



1 – комірка; 2 – електроліт; 3 – катод; 4 – анод; 5,6 – патрубки для відведення газу; 7 – гумові пробки.

Рисунок 2.1 – U-подібна комірка для електролізу насиченого розчину $(\text{COOH})_2$.

Для визначення виходу за струмом газ, який виділився на аноді, через газовідвідну трубку збирали в бюретку. Вміст CO_2 в анодному газі визначали об'ємним методом, для цього протягом 30 хвилин електролізу щавлевої кислоти, газ, який виділився на аноді, збирали через гумовий шланг в бюретку, заповнену розчином оксалатної кислоти. Для визначення чистоти одержаного газу, відбирали пробу газу шприцем і пропускали через піпетку

Гемпеля, яка була заповнена 15 %-ним розчином NaOH. За різницею об'ємів поглинутого розчином газу, визначали його чистоту та враховували під час розрахунку виходу за струмом.

Вольтамперні дослідження проводили в триелектродній комірці (рис. 2.2), в якій робочим розчином 4 була щавлева кислота, насичена при 20 °С, допоміжний електрод 3 – платинова сітка (площа 10 см²). Як електрод порівняння 8 використовували ртутно-сульфатний, заповнений 0,5 М розчином H₂SO₄, його потенціал по відношенню до стандартного водневого електрода складає 0,61 В. Електрод порівняння з'єднували з коміркою електролітичним ключем 6, який заповнювали робочим розчином. Електроди з'єднували струмовідводами з відповідними контактами потенціостату ПИ-50-1.1 11 з програматором ПР-8 10 та двокоординатним потенціометром ПДА 1-01 9.

Всі потенціали в роботі наведені відносно нормального водневого електрода (н.в.с.).

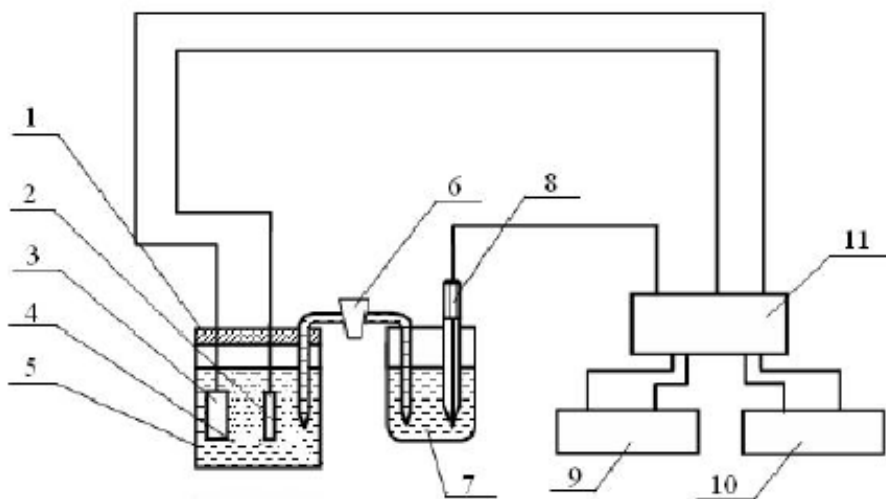


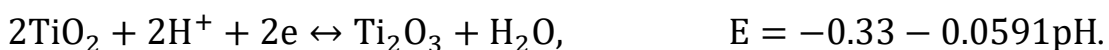
Рисунок 2.2 – Схема установки для проведення електрохімічних досліджень: 1 – кришка комірки; 2 – робочий електрод; 3 – допоміжний електрод; 4 – розчин електроліту; 5 – скляна комірка; 6 – електролітичний ключ; 7 – 0,5М розчин сульфатної кислоти; 8 – електрод порівняння; 9 – двокоординатний потенціометр ПДА 1-1; 10 – програматор ПР-8; 11 – потенціостат ПИ-50-1.1.

РОЗДІЛ 3. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА МАТЕРІАЛІВ, ПРИДАТНИХ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ ЯК КАТОДА ГЕНЕРАТОРА CO₂

В більшості процесів на катоді відбувається розряд іонів водню або молекул води з виділенням газоподібного водню. В такому випадку основними вимогами до матеріалу катода є низька перенапряга виділення водню і корозійна стійкість електрода в умовах перебігу процесу. Крім того, необхідно, щоб під час перерв в процесі електролізу не перебігала корозія електрода або зміна стану його поверхні, що призводить до порушення катодного процесу при подальшому відновленні.

Найнижчу перенапрягу виділення водню має платина, однак через високу вартість її майже не використовують при електролізі водних розчинів. Зменшити витрати дорогоцінного металу за рахунок низького вмісту активної речовини можна досягти, створюючи шар каталітично активного покриття на струмопровідній інертній основі, наприклад, з титану.

Титан набув широкого використання в прикладній електрохімії за рахунок своєї стабільності та простоті обробки. Висока корозійна стійкість титану обумовлена наявністю на його поверхні щільної захисної плівки TiO₂, яка має значний електричний опір. Катодна поляризація призводить до появи струмів при потенціалах негативніше -1,3 В, що пов'язані як із виділенням водню (крива 1, рис. 3.1), так і зменшенням стехіометрії оксидних шарів [52]:



Оксиди титану з нижчою стехіометрією характеризуються меншою хімічною стійкістю і після зняття катодної поляризації розчиняються в оксалатній кислоті. При цьому подальша пасивація титану стає малоімовірною через

хімічну взаємодію титану як активного металу з оксалатною кислотою та утворення титаніл-оксалатів $\text{H}_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Активація титану платиною дозволяє зменшити поляризацію процесу виділення водню за рахунок більшої електрокаталітичної активності платини (крива 2 рис. 3.1), однак покриття не є суцільним – встановлено, що після зняття поляризації з часом відбувалось відшарування каталітичного покриття та забруднення електроліту продуктами взаємодії титанової основи з оксалатною кислотою.

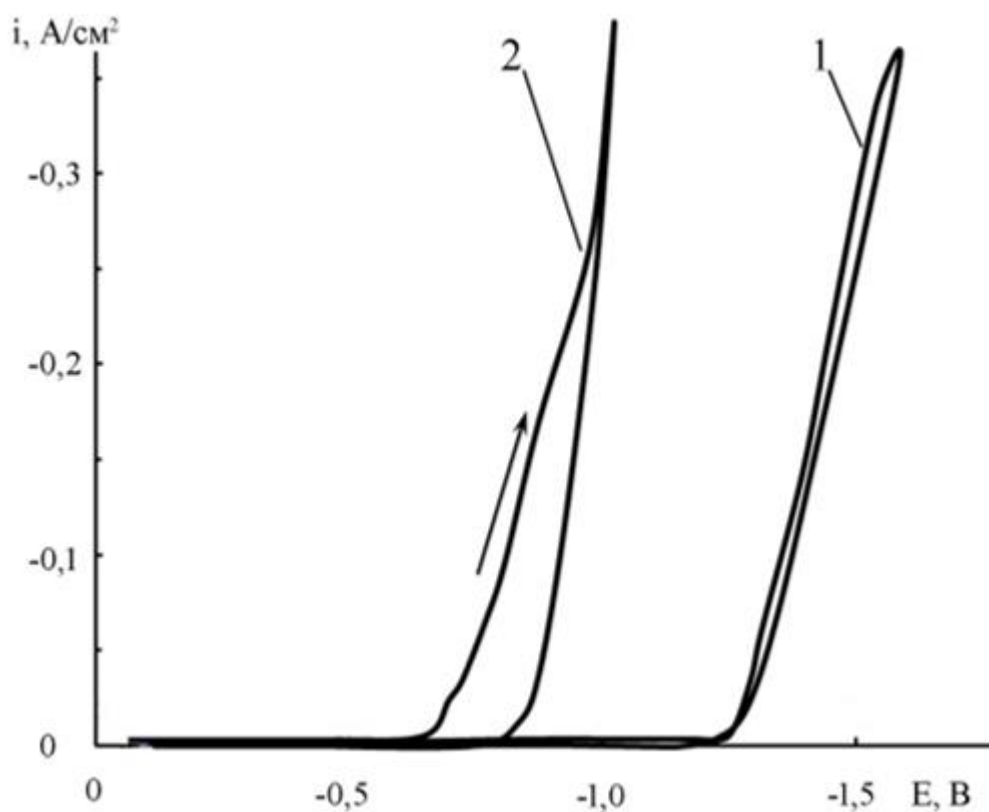


Рисунок 3.1 – Катодні поляризаційні криві в насиченому розчині оксалатної кислоти (20 °C) на електродах з титану (1) та платинованого титану (2).

Таким чином, застосування електродів на основі титану є неможливим, однак доцільним є використання металів, які характеризуються низькою перенапрягою виділення водню та можуть утворювати з оксалатною

кислотою малорозчинні солі, що буде обмежувати їх корозійне руйнування за відсутності катодної поляризації.

Вигляд катодної поляризаційної кривої на мідному електроді (крива 1, рис. 3.2) свідчить про значно меншу перенапругу виділення, ніж на титані, – зростання струму починається вже при потенціалах $-0,9$ В. На нікелевому електроді виділення водню починається майже за того ж значення потенціалу, як і для міді, проте більший нахил кривої свідчить про виділення водню (крива 3, рис. 3.1). Ще меншою перенапругою виділення водню характеризується електрод з маловуглецевої сталі (крива 2, рис. 3.2), що характерно для d-металів.

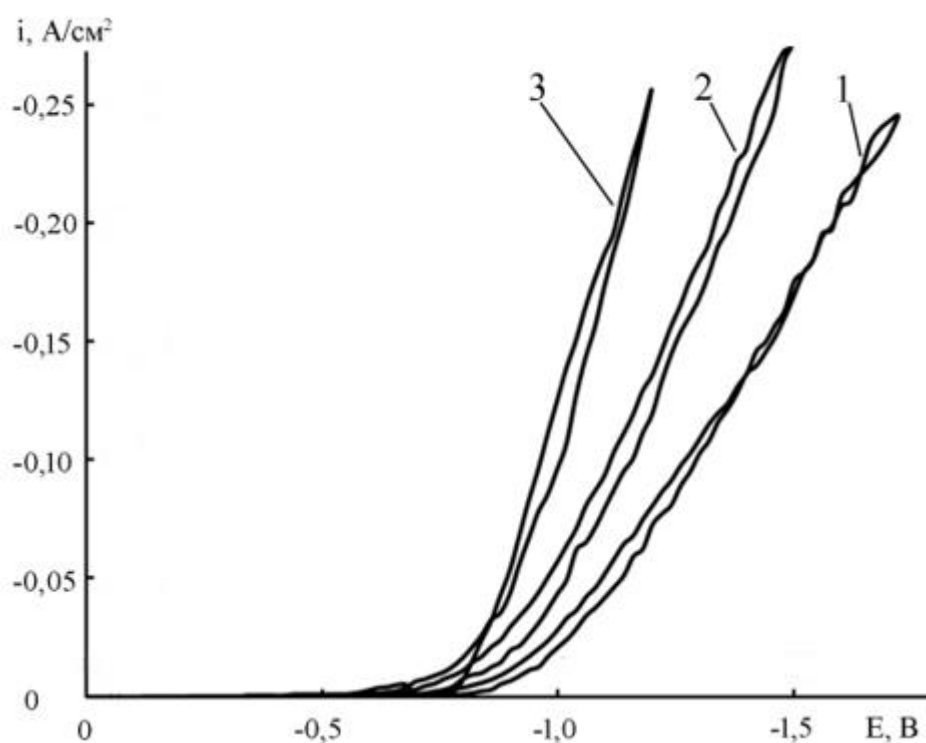


Рисунок 3.2 – Катодні поляризаційні криві в насиченому розчині оксалатної кислоти (20°C) на електродних матеріалах: 1 – мідь; 2 – нікель; 3 – сталь 12X18H9T.

На сталевому електроді (матеріал неіржавна сталь 12X18H9T) катодна поляризація призводить до стрімкого зростання струму при потенціалах

негативніше $-0,8\text{ В}$ (крива 3, рис.3.2). З літератури відомо, що на нікелі електрохімічна перенапруга виділення водню в кислих розчинах менша, ніж на залізі. Той факт, що на кут нахилу поляризаційної кривої на сталі вищий, ніж на нікелі, може бути зумовлено більш близьким потенціалом адсорбції газової бульбашки водню до потенціалу виділення водню на нікелі, що призводить до більшого гальмування основного катодного процесу на нікелевому електроді.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

Таким чином, встановлено, що враховуючи високу стійкість неіржавної сталі в розчинах оксалатної кислоти та її порівняно низьку вартість, це робить її найбільш придатним матеріалом для використання як катода електрохімічної комірки генератора діоксиду карбону.

РОЗДІЛ 4. СТАБІЛЬНІСТЬ ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ ЗА УМОВ АНОДНОЇ ПОЛЯРИЗАЦІЇ В РОЗЧИНАХ ОКСАЛАТНОЇ КИСЛОТИ

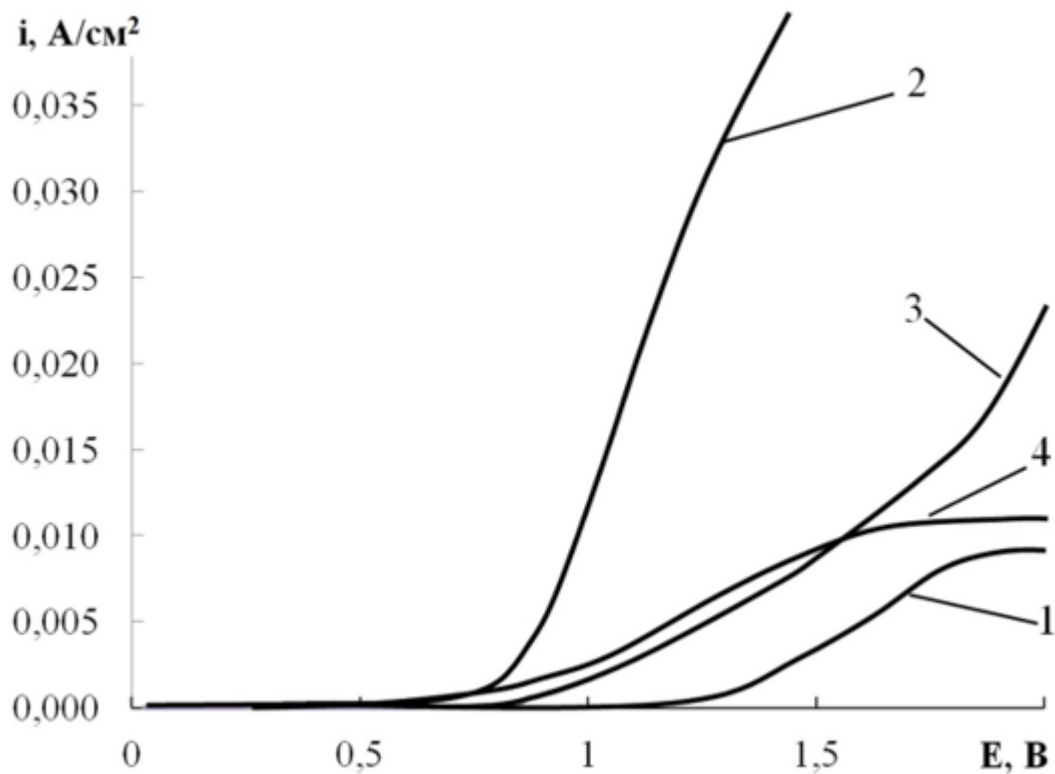
Значного поширення в процесах окиснення органічних сполук набули інертні електроди, серед яких своєю низькою вартістю та корозійною стійкістю вирізняються титан та вуглецеві матеріали. Титан є унікальним матеріалом для анодної основи, оскільки має широкі можливості для механічної обробки та характеризується високою хімічною стійкістю при анодній поляризації [39]. Безструмовий потенціал титанового електрода в насиченому розчині оксалатної кислоти встановлюється в діапазоні потенціалів 0,3...0,4 В, що відповідає перебігу спряжених реакцій підвищення стехіометрії оксидних шарів на поверхні титану та іонізації розчиненого кисню і свідчить про пасивний стан титану. Однак наявна на поверхні титану оксидна плівка обумовлює низьку швидкість перебігу процесу окиснення оксалат-іонів



і протікання значних струмів відбувається лише при потенціалах, що відповідають виділенню кисню



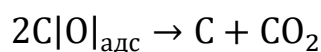
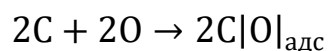
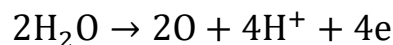
Подальша анодна поляризація призводить лише до збільшення товщини оксидного шару на титані (крива 1, рис. 4.1) [53] та наростання омичних втрат в плівці, що призводить до поступового зменшення анодних струмів.



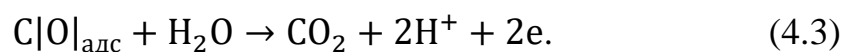
1 – титан; 2 – графіт; 3 – склоуглець; 4 – порошок титану (2 г) з додаванням графіту (0,2 г)

Рисунок 4.1 – Анодні поляризаційні криві в насиченому розчині $(\text{COOH})_2$

Широкого застосування в промисловості набули графіт та склографіт. Вони задовольняють такі вимоги, як висока електропровідність, стійкість до хімічної взаємодії, стабільність при анодній поляризації, невисока вартість. Основним недоліком графітових анодів є знос в процесі електролізу, що визначається протіканням реакції окиснення вуглецю киснем, який утворюється при електролізі в якості побічного продукту [54]:



або



Хоча руйнування графіту не буде призводити до забруднення CO_2 , який має утворюватися при роботі кулонометричного генератора, але він буде призводити до зміни ефективної поверхні робочого електрода та зменшення ресурсу його роботи. Встановлено, що безструмовий потенціал графітового та склографітового електродів в розчинах оксалатної кислоти, який складає відповідно 0,3...0,35 В та 0...0,1 В, свідчить про їх інертність та, найбільш імовірно, відповідає реалізації спряжених реакцій (4.3) та (4.2). Анодна поляризація вуглецевих електродів призводить до появи досить значних струмів за потенціалів, позитивніше 0,7 В, при цьому нахил поляризаційної кривої для графіту значно більший завдяки його більш високій електропровідності (крива 2 і 3, рис. 4.1). Проте після вимкнення анодної поляризації було помічено, що відбулось "розпушення" електродної поверхні, а в розчині з'явилась значна кількість дрібнодисперсного осаду, що свідчить про значне механічне осипання вуглецевих електродів внаслідок нерівномірного електрохімічного руйнування.

Забезпечити більшу стабільність площі електродної поверхні можливо створенням об'ємного електрода зі струмопровідним каркасом з інертного металу. Для цього пресуванням порошку титану фракції 0,05...0,1 мм з додаванням графіту марки С-1 виготовили електроди у вигляді дисків діаметром 18 мм. Струмопровід виготовляли впресовуванням в композицію стрічки із титану марки ВТ1-0. Безструмовий потенціал таких електродів становив -0,05...0 В, що пов'язано із загальмованістю процесів масообміну розчину між внутрішнім об'ємом пор електрода та оточуючим розчином. Однак швидкість процесу окиснення оксалат-іонів на таких електродах була низькою (крива 4, рис. 4.1) і не перевищувала значення струмів на склографітових електродах, а при потенціалах позитивніше 1,5 В спостерігалось зменшення струмів, що може бути пов'язано з пасивацією струмопровідної титанової основи та зменшенням ефективної поверхні електрода.

Діоксидносвинцеві електроди знаходять своє застосування в таких галузях як отримання хлоратів, перхлоратів та пероксодисульфатів, де потрібне застосування значних анодних потенціалів [37]. Зазвичай PbO_2 наносять безпосередньо на графіт або на сталеву чи титанову основу з нікелевим підшаром, при цьому осадження проводять електрохімічним шляхом з різних типів електролітів, найбільш простим з яких є нітратний. Проте формування шару PbO_2 можливе і за умов анодної поляризації в тих випадках, коли відбувається блокування електродної поверхні за механізмом сольової пасивації [55].

На поверхні свинцевого електрода в насиченому розчині $(COOH)_2$ значення безструмового потенціалу $-0,2$ В відповідає активному розчиненню основи

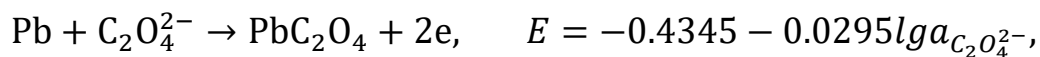


з подальшим утворенням важкорозчинного оксалату плюмбуму

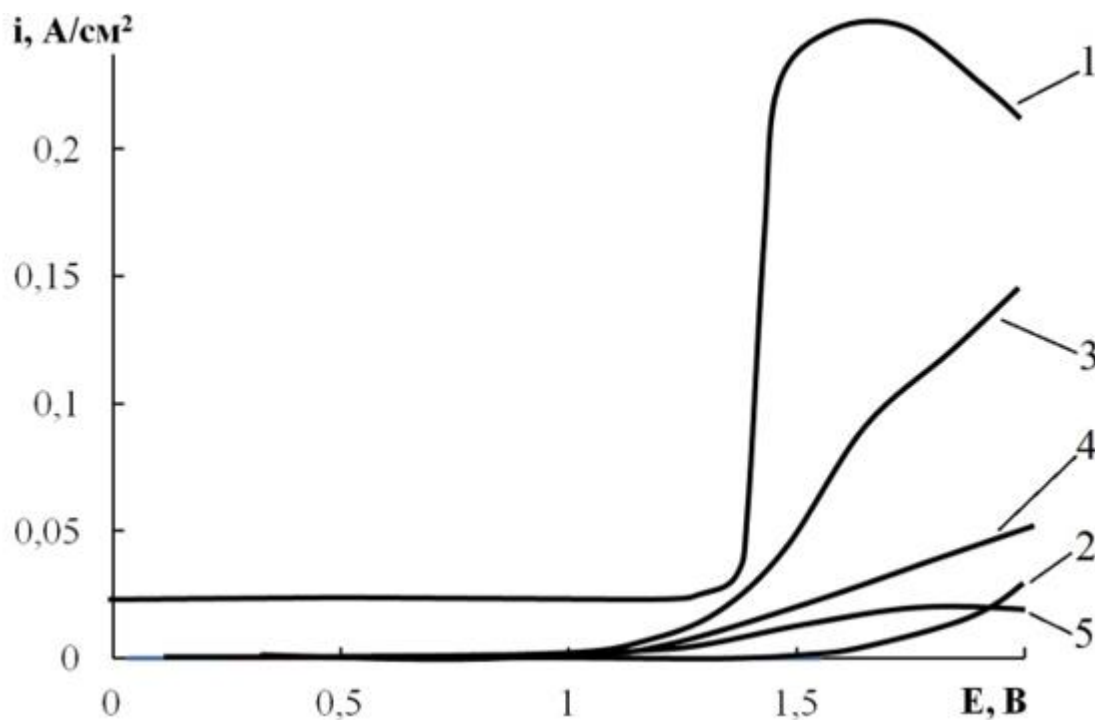


Однак через низьке значення константи дисоціації оксалатної кислоти за другим ступенем вміст оксалат-іонів набагато менший за концентрацію гідрооксалат-іонів, що робить ускладненою пасивацію свинцю за рівноважних умов.

Анодна поляризація свинцевого електрода (крива 1, рис. 4.2) супроводжується розчиненням свинцевої основи з формуванням поверхневої сольової плівки, що можна описати рівнянням



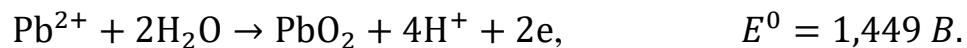
процес утворення CO_2 при цьому не відбувається.



1 – Pb; 2 – PbO₂/Pb; 3 – PbO₂/Ni; 4 – PbO₂/Ti; 5 – PbO₂+Ti

Рисунок 4.2 - Анодні поляризаційні криві на діоксидно-свинцевих електродах в насиченому розчині (COOH)₂

Значне зростання анодного струму спостерігається тільки при досягненні потенціалу виділення кисню (4.2), проте процес швидко гальмується у зв'язку із початком формування на поверхні електроду шару PbO₂

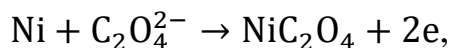


Свинцевий електрод із шаром PbO₂, попередньо сформованим анодною поляризацією в розчині сульфатної кислоти, має високу перенапругу перебігу усіх можливих процесів, тому характеризується низькими струмами при анодній поляризації (крива 2, рис. 4.2). Це може бути також пов'язано із наявністю проміжних шарів оксидів плюмбуму з нижчим

ступенем окиснення PbO , Pb_2O_3 , що характеризуються більш низькою електропровідністю.

PbO_2 , отриманий електрохімічним осадженням із нітратного електроліту на нікелеву основу, характеризується значно більшою товщиною (50...100 мкм), однорідністю складу та електропровідністю, тому за анодної поляризації вже за потенціалів позитивніше 1 В на ньому спостерігаються струми окиснення оксалат-іонів (крива 3, рис. 4.2). При потенціалах позитивніше 1,6 В анодний процес утворення CO_2 змінюється на процес виділення кисню (4.2) про що свідчить зміна кута нахилу поляризаційної кривої [56].

Недоліком нікелевого підшару є те, що у випадку появи дефектів в активному шарі PbO_2 в процесі виділення діоксиду карбону можливе часткове розчинення нікелевої основи з утворенням малорозчинних сполук:



які внаслідок своєї кристалізації на поверхні будуть збільшувати напруженість плівки оксиду плюмбуму та призводити до виникнення дефектів і локальних відшарувань. Проте використання як основи PbO_2 -електрода титану як у компактному вигляді, так і у випадку використання пресованої композиції з порошкоподібного титану дисперсністю 0,05...0,1 мм з порошком PbO_2 , не дозволяє досягти помітних струмів окиснення компонентів розчину (криві 4 і 5, рис. 4.2) через формування перехідного шару на межі контакту "титан - PbO_2 ", що призводить до зниження стехіометрії активного шару оксиду плюмбуму та збільшення товщини оксидних плівок на поверхні титану.

Уникнути проблем з руйнуванням електродів при інтенсивному утворенні газоподібних продуктів можливо використовуючи каркасні структури, де струмопровідною інертною основою буде виступати титан, на який необхідно нанести каталітично активне покриття з високою

перенапругою виділення кисню. Такими каталітично активними матеріалами можуть бути платинові та діоксиднорутенієві покриття, нанесені термохімічним методом на порошкоподібний або компактний титан. Обидва матеріали характеризуються високою перенапругою виділення кисню, і на них з високою швидкістю відбувається утворення діоксиду вуглецю (криві 2 і 3, рис. 4.3). Відсутність пасивації та зниження анодного струму за потенціалів позитивніше 2 В, притаманні титановому електроду (крива 1, рис. 4.3), свідчать про високу однорідність та суцільність електрокаталітичного покриття. При цьому на електроді з платинованого титану (крива 3, рис. 4.3) інтенсивне утворення CO_2 починається при потенціалах майже на 400 мВ негативніше, ніж для діоксиднорутенієвого електрода (крива 2, рис. 4.3), що свідчить про більш високу каталітичну активність платинового покриття за потенціалів нижче 1,5 В. Однак за більш високих анодних потенціалів RuO_2/Ti -електроди характеризуються вищими значеннями анодних струмів, що, імовірно, може бути пов'язано із початком окиснення платинової поверхні за рахунок утворення фазових оксидів та їх блокуванням проміжними продуктами окиснення оксалат-іонів.

Зменшити величину потенціалу окиснення оксалат-іонів можливо введенням індиферентних іонів (крива 4, рис. 4.3), що підвищує іонну силу розчину та його електропровідність, проте зменшує струм окиснення, що витрачається на утворення CO_2 , через утворення додаткових дифузійних обмежень та ускладнення дисоціації порівняно слабкої оксалатної кислоти.

Застосування електродних матеріалів, на яких цільовий процес відбувається з високою швидкістю та низькою перенапругою дозволить зменшити напругу на кулонометричному генераторі. Більшого поширення набули металоксидні матеріали, нанесені на інертну струмопровідну основу алюмінію та титану, які знаходять широке застосування в технічній електрохімії завдяки своїй низькій вартості, стабільності, високій електропровідності та високим електрокаталітичними властивостям, що

дозволяє застосовувати їх замість дорогіснних металів – платини, золота, паладію, матеріалів на основі рутенію або іридію.

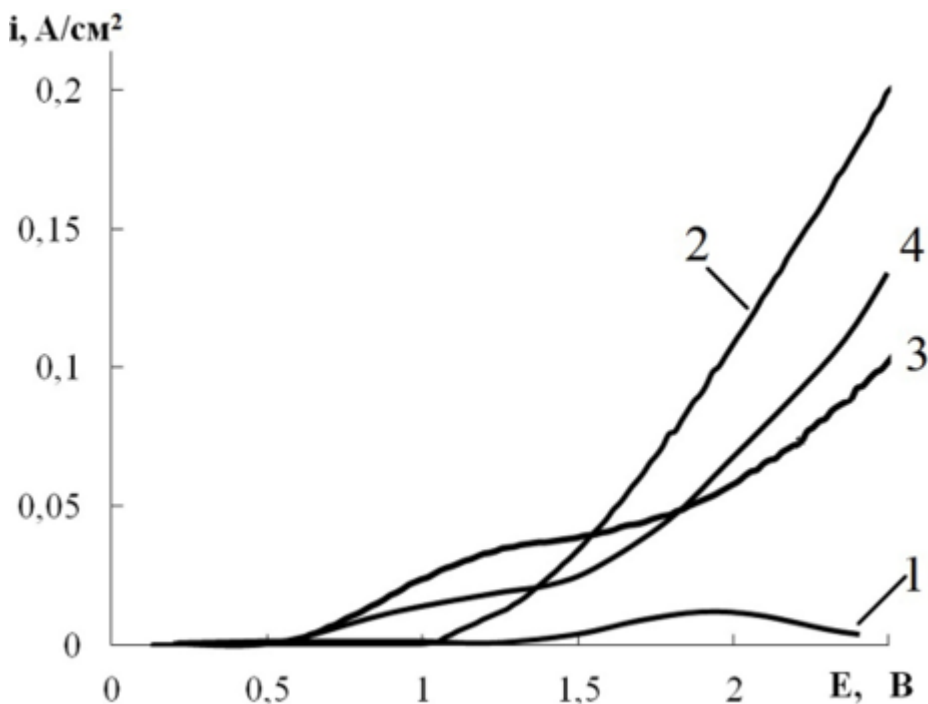
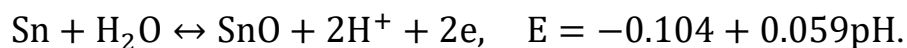


Рисунок 4.3 – Анодні поляризаційні криві на Ti (1), RuO_2/Ti (2) і Pt/Ti (3, 4) електродах в насиченому розчині $(\text{COOH})_2$ (1–3) та з додаванням $0,1 \text{ моль/л Na}_2\text{SO}_4$ (4)

На електродах з діоксиду олова, отриманого термічним окисненням олова, нанесеного на алюмінієву основу, спостерігається безструмовий потенціал - 0,3 В (крива 1, рис. 4.4), що вказує на неповне окиснення шару олова, внаслідок чого при анодній поляризації відбувається зростання анодного струму, пов'язане з частковим розчиненням олов'яного покриття та утворенням перехідного оксиду на межі «оксид олова – алюміній»



При потенціалах позитивніше 0 В спостерігається пасивація електрода внаслідок подальшого окиснення оксиду олова

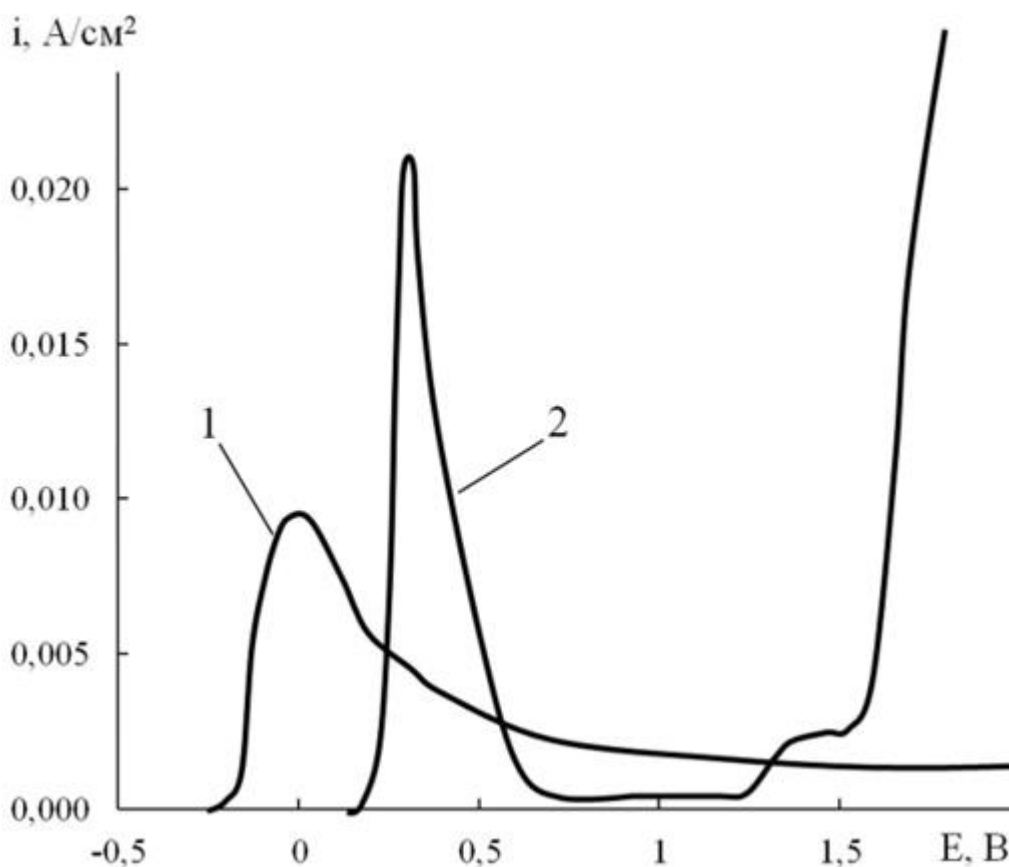
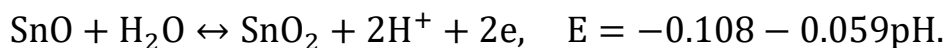
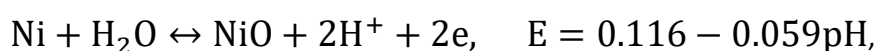


Рисунок 4.4 – Анодні поляризаційні криві на електродах SnO_2/Al (1) і NiO/Al (2) в насиченому розчині $(\text{COOH})_2$.

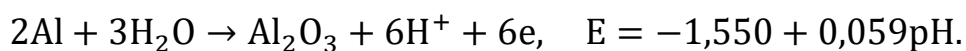
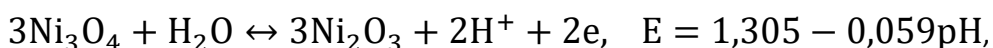
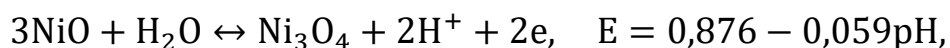


Утворені таким чином оксиди мають низьку хімічну стійкість і взаємодіють з оксалатною кислотою з утворенням неелектропровідних оксалатів, які блокують поверхню електрода.

Оксид нікелю, отриманий термічним способом на алюмінієвій основі, характеризується значною стабільністю та однорідністю одержаного оксиду, про що свідчить значення безструмового потенціалу, який встановлюється в межах 0,1...0,2 В (крива 2, рис. 4.4). При анодній поляризації в області потенціалів 0,3...0,4 В спостерігається поява анодного струму, пов'язаного з окисненням глибинних шарів нікелю



а при потенціалі 0,4 В починається пасивація даного електрода. Виділення кисню та CO_2 спостерігається при потенціалах вище 1,6 В, що супроводжується появою струмів, пов'язаних з протіканням реакцій (4.1) і (4.2). Перегин кривої в межах потенціалів 1,3...1,5 В може свідчити про утворення перехідних оксидів нікелю та часткове окиснення струмопровідної основи на межі «оксид нікелю – алюміній» через пори покриття



Забезпечити більшу стабільність електроду можливо при використанні титанової основи, на яку термічно нанесено діоксид олова або оксид нікелю. Зокрема, при використанні титану як основи, на якій формують діоксид олова, безструмовий потенціал встановлюється в діапазоні 0,15...0,20 В, що свідчить про більш повне окиснення олова в процесі термічної обробки. Проте помітні струми, які можуть свідчити про утворення CO_2 або кисню, спостерігаються SnO_2/Ti -електроді тільки при потенціалах позитивніше 2 В (крива 1, рис. 4.5).

На титановій основі NiO/Ti -електрода струми окиснення нікелевої основи в діапазоні потенціалів 0,3...0,5 В майже на два порядки менше (крива 2, рис. 4.5), ніж на алюмінієвій (крива 2, рис. 4.4), що пов'язано з меншою пористістю нікелевого покриття і взаємним проникненням титану і нікелю при термообробці. Поява значних струмів за анодної поляризації (крива 2, рис. 4.5) спостерігається при потенціалах майже на 1 В нижче, ніж на діоксиді олова, що вказує на меншу перенапругу утворення основного продукту реакції (4.1). При цьому на поляризаційній кривій відсутній перегин при 1,3...1,5 В, що може вказувати на більш високий ступінь окиснення в оксиді нікелю, сформованому на титановій основі.

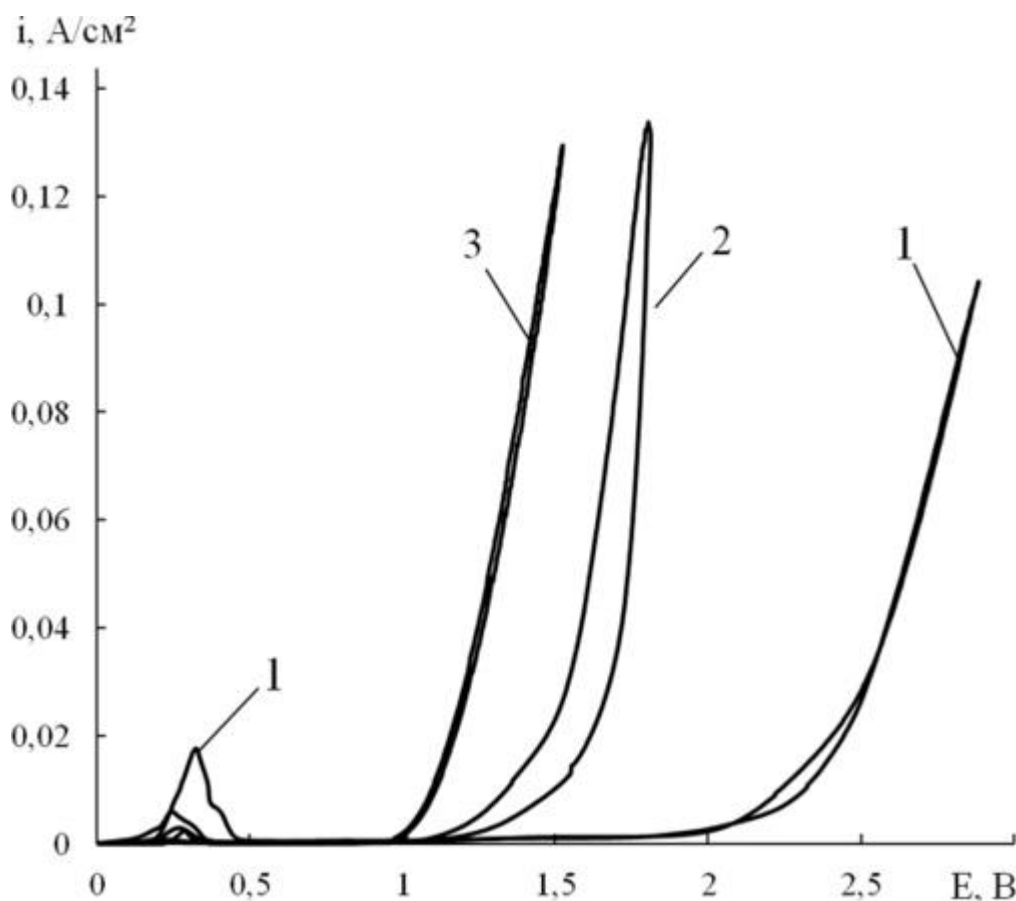


Рисунок 4.5 – Анодні поляризаційні криві на SnO_2/Ti (1), NiO/Ti (2) та $\text{SnO}_2+\text{NiO}/\text{Ti}$ (3) в насиченому розчині $(\text{COOH})_2$.

На $\text{SnO}_2 + \text{NiO}/\text{Ti}$ -електроді, отриманому термічним окисненням сплаву олово-нікель (вміст олова 60..65 %), нанесеного на титанову основу, в насиченому розчині оксалатної кислоти встановлюється безструмовий потенціал -0,10...-0,02 В, що відповідає рівновазі «оксид металу – метал» для олова. Анодна поляризація спочатку призводить до виникнення незначних анодних струмів (крива 3, рис.4.5), які швидко зникають. Проте після досягнення анодного потенціалу 1,0 В виникають значні струми, пов'язані із утворення CO_2 . На отриманій потенціодинамічній кривій практично відсутній гістерезис на зворотному ході, що свідчить про суцільність і однорідність попередньо сформованого оксидного шару.

Потенціодинамічні дослідження дозволяють порівняно швидко встановити, за якого потенціалу стає можливим окиснення чи відновлення певного компонента електрохімічної системи. Проте для кулонометричних

генераторів необхідною умовою є реалізація суворою відповідності між кількістю пропущеної електрики та масою (об'ємом) утвореної речовини. Тому доцільним є проведення дослідження поведінки анодних матеріалів в гальваностатичному режимі, поляризуючи робочий електрод струмом та контролюючи потенціал. Для цього електроди поляризували анодним струмом та визначали потенціал, який встановлювався на них впродовж 1 год. За отриманими значення будували потенціостатичні криві.

Встановлено, що електроди на графітовій основі та діоксидносвинцеві характеризуються нестабільним значенням потенціалу і досить швидко руйнувались, тому для них потенціостатичні дослідження не проводили.

При поляризації струмом $0,01...0,2 \text{ A/cm}^2$ потенціал електроду з платинованого титану досить швидко зсувався від значень $0,7...0,8 \text{ В}$ в початковий момент поляризації в анодний бік та встановлювався в діапазоні потенціалів $1,7...2,0 \text{ В}$ (крива 1, рис. 4.6). Для діоксиднорутенієвого

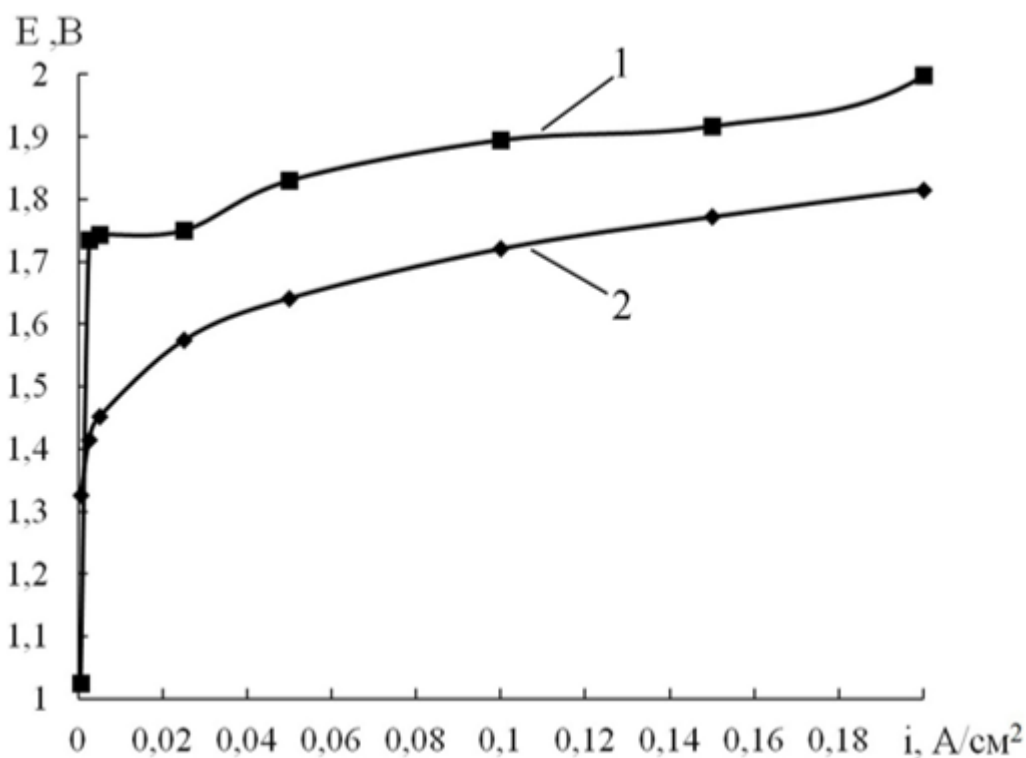


Рисунок 4.6 – Потенціостатичні криві на електродах Pt/Ti (1) та RuO_2/Ti (2) в насиченому розчині $(\text{COOH})_2$.

електроду потенціал після початку поляризації складав близько 1,0 В, після чого поступово зсувався до потенціалів 1,6...1,8 В (крива 2, рис. 4.7), тому можна очікувати, що частка струму, яка витрачається на цільовий процес отримання CO_2 , на RuO_2/Ti -електродах буде вищою, ніж Pt/Ti -електродах.

На електродах SnO_2/Ti і NiO/Al -електродах вид кривих (криві 1 і 2, рис. 4.7) вказує про значну дефектність оксидного покриття. Через пори в покритті утворюється мікрогальванічна пара, при роботі якої за відсутності зовнішньої поляризації відбувається окиснення струмопровідної основи і зниження стехіометрії зовнішніх функціональних оксидних шарів. Це з часом призведе до відшаровування робочого оксидного покриття. Зі збільшенням густини поляризуючого струму потенціал постійно зсувається в анодний бік, тому можна очікувати, що з підвищенням густини струму буде змінюватись розподіл струму на різні продукти реакції.

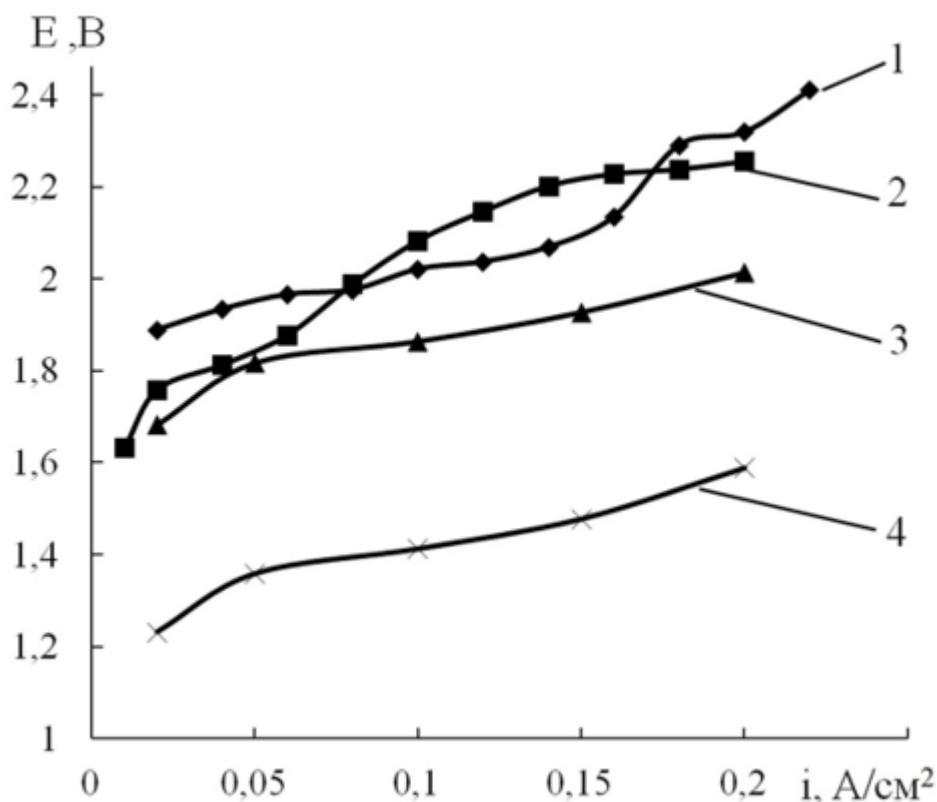


Рисунок 4.7 – Потенціостатичні криві на електродах SnO_2/Ti (1), NiO/Al (2), NiO/Ti (3) і $\text{SnO}_2+\text{NiO}/\text{Ti}$ (4) в насиченому розчині $(\text{COOH})_2$.

Поведінка NiO/Ti та $SnO_2 + NiO/Ti$ електродів відповідає роботі малополяризованого електроду (криві 3 і 4, рис. 4.7), оскільки при збільшенні струму поляризації від 0,02 до 0,15 А/см² відбувається незначне зміщення потенціалу, що вказує на високу однорідність покриття та відсутність дефектів в покритті. При цьому для електроду, вкритого сумішшю оксидів стануму та нікелю, спостерігається стабілізація в усьому дослідженому діапазоні густин струмів за потенціалів 1,4...1,5 В (крива 4, рис. 4.7), за яких переважаючою реакцією є окиснення оксалат-іонів. Вказаний електрод продемонстрував стабільність на рівні діоксиднорутенієвого електрода – потенціал залишався незмінним за анодної поляризації впродовж 2 годин, що свідчить про перспективність його застосування для окиснення органічних сполук.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Встановлено, що реалізувати процес окиснення оксалат-іонів можливо з використанням цілої низки електродних матеріалів за умови стабільності струмопровідної основи під дією анодної поляризації в середовищі органічної кислоти. Найбільш перспективними для подальших досліджень слід вважати такі матеріали, як графіт, PbO_2 , електролітично осаджений на нікелеву основу, титан, активований платиною або діоксидом рутенію, та титан з нанесеними гальванічними покриттями нікелю або олова з подальшим термічним окисненням.

2. Показано, що застосування алюмінієвої основи, всупереч її стабільності в оксалатних розчинах за анодної поляризації, є недоцільним внаслідок формування оксидного перехідного шару на межі "оксид олова(нікелю) - алюміній" з подальшим відшаруванням активного шару.

3. Доведено, що введення індиферентних домішок сульфатів хоча і зсуває потенціал початку окиснення оксалат-іонів майже на 100 мВ негативніше, загалом зменшує струм, який витрачається на утворення CO_2 за рахунок створення додаткових дифузійних обмежень.

РОЗДІЛ 5. ГЕНЕРАТОРИ ГАЗО-ПОВІТРЯНОЇ СУМІШІ

5.1 Електродні матеріали придатні для використання в генераторі діоксиду карбону

Підбір умов електролізу та застосування електродів з високою перенапругою виділення кисню дозволить отримати CO_2 відповідної чистоти та створити генератор діоксиду карбону для періодичної перевірки сенсорів в широкому діапазоні концентрацій визначуваного газу. Зокрема, з літератури відомо можливість принципової реалізації реакції отримання CO_2 на платинових анодах, однак доцільно дослідити процес електролізу оксалатної кислоти з використанням більш дешевих матеріалів, що характеризуються високою перенапругою виділення кисню.

Визначення можливості застосування електродних матеріалів для отримання CO_2 проводили у гальваностатичному режимі в U-подібній комірці, що дозволяє без ускладнення конструкції забезпечити надійне розділення електродних газоподібних продуктів. Для електролізу використовували 10 %-вий розчин оксалатної кислоти $(\text{COOH})_2$, концентрація якої була близька до насичення. Катод виготовляли із неіржавної сталі, яка показала свою придатність для роботи за умов катодної поляризації (див. розділ 3). Аноди із відповідних матеріалів, обраних за результатами досліджень (див. розділ 4), встановлювали в інше коліно U-подібної комірки.

Об'єм отриманого за час електролізу анодного газу приводили до нормальних умов:

$$V_{\text{н.у.}} = V_{\text{експ}} \cdot \frac{P \cdot T_0}{T \cdot P_0},$$

де $_{\text{н.у.}}V$ – об'єм анодного газу, приведений до н.у., мл; $_{\text{експ}}V$ – об'єм газу, визначений за умов експерименту, мл; P і T – атмосферний тиск, Па, і температура, К, за умов експерименту; P_0 і T_0 – атмосферний тиск, 101325 Па, і температура, 273 К, за нормальних умов.

Оскільки на аноді одночасно перебігають процеси (4.1) і (4.2), то вміст діоксиду вуглецю визначали об'ємним методом, поглинаючи з відібраної у газову бюретку певної порції газу CO_2 лужним розчином (15 %-вий розчин NaOH). Тоді об'єм отриманого за період експерименту діоксиду карбону, мл:

$$_{\text{н.у.}}V_{\text{CO}_2} = _{\text{н.у.}}V \cdot \frac{V'_{\text{CO}_2}}{V_{\text{проби}}},$$

де V'_{CO_2} – об'єм CO_2 , мл, поглинутий з проби газу об'ємом $V_{\text{проби}}$, мл.

Тоді вихід за струмом CO_2 можна розрахувати як

$$B_c(\text{CO}_2) = \frac{_{\text{н.у.}}V_{\text{CO}_2}}{\frac{22400}{26,8} \cdot I \cdot \tau} \cdot 100 = \frac{_{\text{н.у.}}V_{\text{CO}_2}}{835,8 \cdot I \cdot \tau} \cdot 100, \%$$

де 22400 – молярний об'єм діоксиду карбону за н.у., $\text{см}^3/\text{моль}$; I – сила струму на комірці, А; 26,8 – стала Фарадея, $\text{А} \cdot \text{год}/\text{моль}$; τ – тривалість електролізу, год.

Отримані результати дозволяють стверджувати, що застосування графітових електродів є недоцільним через низький вихід за струмом та його нерівномірну залежність від густини струму (рис. 5.1). Діоксидносвинцеві електроди, отримані шляхом електрохімічного осадження 50 мкм PbO_2 нікелеву основу, продемонстрували значно більший вихід за струмом (крива 2, рис. 5.3) завдяки більш високій перенапрузі реакції виділення кисню. Вихід за струмом отриманого CO_2 зростає з підвищенням густини струму внаслідок меншої поляризації реакції (4.1) порівняно з (4.2).

Зниження виходу за струмом CO_2 на діоксиді свинцю при густині струму більше $0,10 \text{ А/см}^2$ може бути пов'язано з механічним руйнуванням достатньо пористого шару PbO_2 в результаті розігрівання електрода.

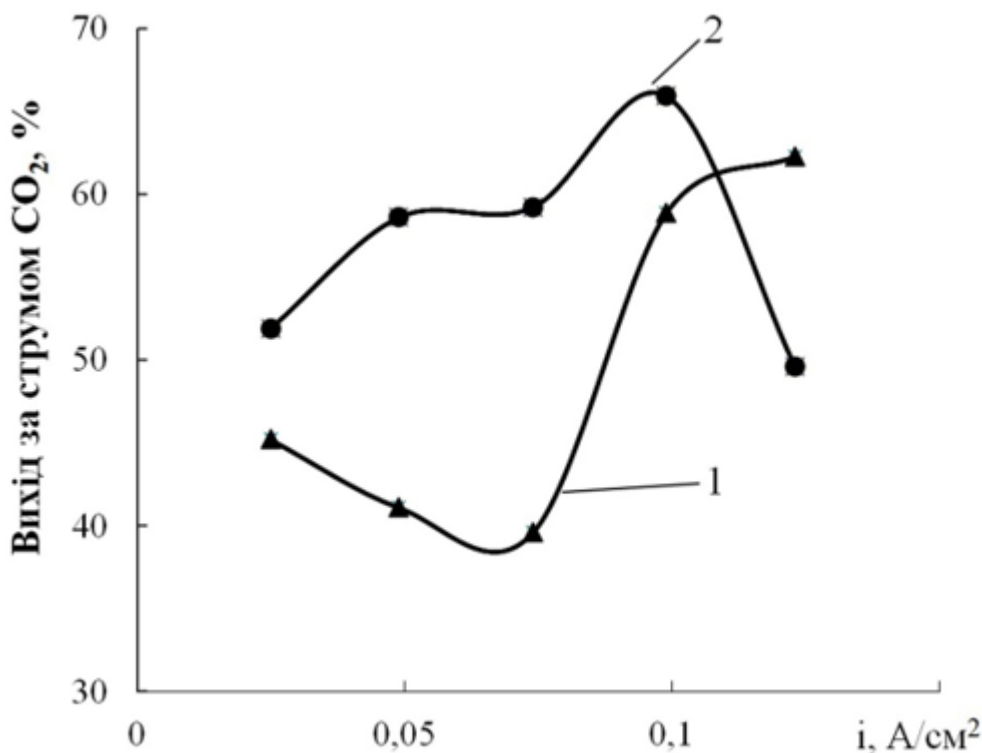


Рисунок 5.1 – Вплив густини струму на вихід за струмом на графітових (1) та діоксидносвинцевих (2) електродах при електролізі 10 %-вого розчину оксалатної кислоти.

Встановлено, що як на діоксиднорутенієвих, так і на платино-титанових електродах вихід за струмом діоксиду карбону спадає з підвищенням густини струму (криві 1 і 2, рис. 5.2) через зростання частки струму, що витрачається на побічну реакцію виділення кисню (4.2). Більш низькі електрокаталітичні властивості платини можуть бути пов'язані початком формування фазових оксидів платини $\text{PtO(O)}_{\text{адс}}$ за значних анодних потенціалів (рис. 4.6) та їх блокуванням проміжними сполуками окисненням оксалат-іонів. Діоксиднорутенієві електроди демонструють стабільно високий вихід за струмом (вище 90 %) в реакції утворення CO_2 (4.1) за рахунок значної перенапруги виділення кисню, проте їх використання

на практиці ускладнено через високу вартість рутенію та дефіцитність вихідних сполук для утворення RuO_2 , а саме, оксихлориду рутенію.

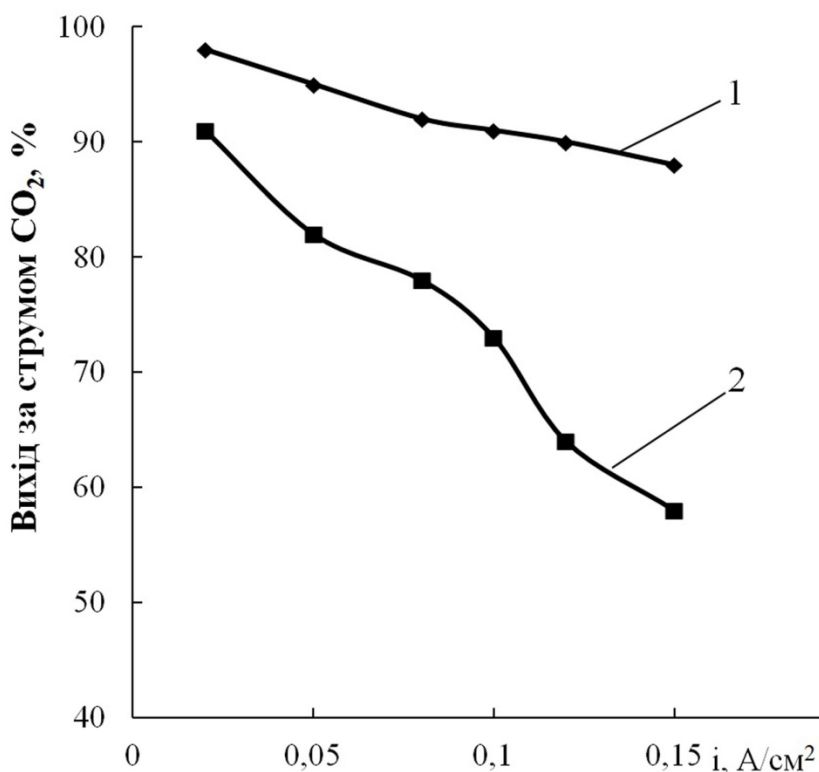


Рисунок 5.2 – Вплив густини струму на вихід за струмом на RuO_2/Ti (1) та Pt/Ti (2) електродах при електролізі 10 %-вого розчину оксалатної кислоти.

Як було попередньо встановлено (розділ 4), високу стабільність одночасно із низькою вартістю мають електроди, виготовлені із оксидів олова та нікелю, нанесених на електропровідну інертну основу з алюмінію або титану. Встановлено, що SnO_2/Ti -електрод за своїми характеристиками поступається навіть діоксидносвинцевому електроду, що може бути пов'язано із утворенням малорозчинних оксалатів стануму внаслідок низької хімічної стійкості оксидів стануму, утворених термічним окисненням електроосадженого олова.

Електроди, що містять на поверхні оксиди нікеля, характеризуються значно вищою стійкістю в розчинах оксалатної кислоти, що одночасно із високою перенапругою виділення кисню дозволяє отримувати CO_2 із

високим виходом за струмом (криві 2–3, рис. 5.3). При цьому вплив алюмінієвої основи проявляється негативно за рахунок утворення бар'єрного шару між електропровідною основою та верхнім електрокаталітичним шаром, що проявляється в нерівномірній залежності виходу за струмом (крива 2, рис.5.3). На NiO/Ti -електродах можливо отримання CO_2 із високим виходом за струмом (крива 3, рис. 5.3), однак при збільшенні густини струму зниження виходу за струмом може бути пов'язано з окисненням основи через дефекти в оксидному покритті. Найбільші значення виходу за струмом для процесу окиснення щавлевої кислоти з утворенням CO_2 спостерігались на $SnO_2 + NiO/Ti$ електродах, при цьому втрати електрики на окиснення електропровідної основи були мінімальними. Це може бути пов'язано з тим, що оксид нікелю відіграє роль основного електрокаталітичного матеріалу, а

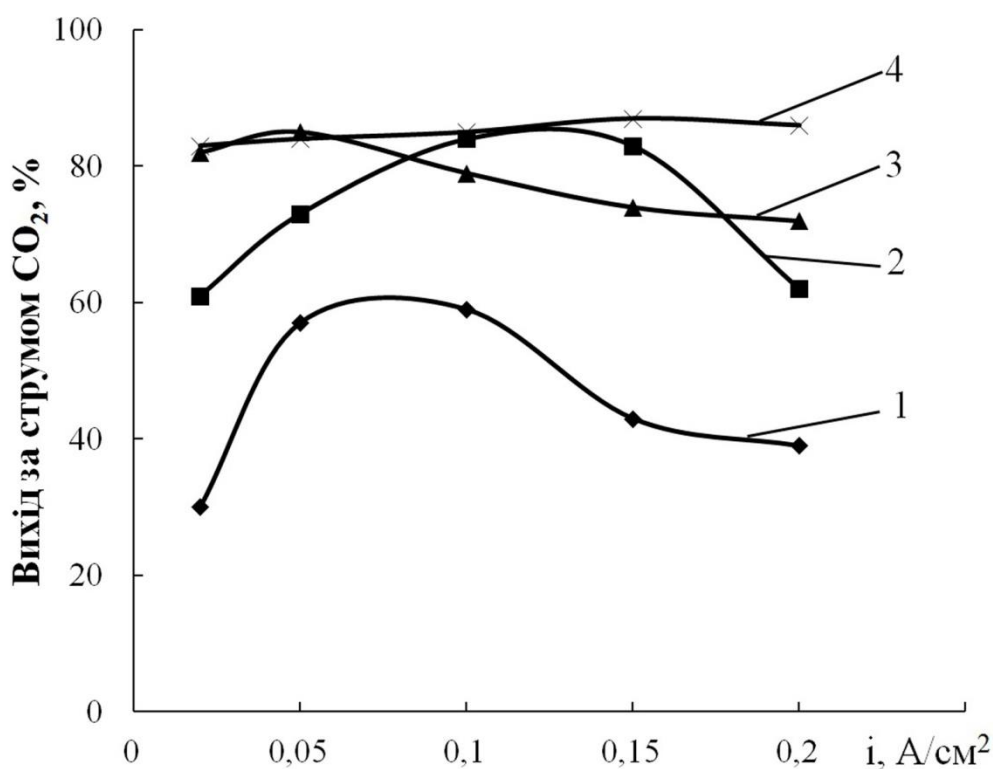


Рисунок 5.3 – Зміна виходу за струмом діоксида карбону на електродах SnO_2/Ti (1), NiO/Al (2), NiO/Ti (3) і SnO_2+NiO/Ti (4) в насиченому розчині $(COOH)_2$.

оксид стануму за рахунок утворення малорозчинних сполук блокує дефекти в оксидному шарі, тим самим попереджаючи перебіг небажаних реакцій наростання перехідного шару на титановій основі.

5.2 Комірка кулонометричного генератора

Попередніми дослідями показано, що найбільший вихід за струмом в широкому діапазоні густин струму одночасно із високою стабільністю самого матеріалу можливо досягти, використовуючи як анод суміш оксидів олова та нікелю, отриманих термічним окисненням металів, осаджених на титанову струмопровідну основу. Катод при цьому може бути виготовлений з маловуглецевої або неіржавіючої сталі. Однак використання U-подібної комірки було ускладнено високим значенням напруги на комірці, що пов'язано зі значною міжелектродною відстанню. Вирішенням цієї проблеми було створення комірки генератора з мінімальною відстанню між катодом і анодом та використання анодів у вигляді стрижнів.

Дослідження проводили за допомогою установки, схема якої зображена на рис. 5.4. В комірку 1 заливали робочий розчин – насичений розчин $(\text{COOH})_2$. В анодну камеру 2 встановлювали анод 3, виконаний у вигляді стрижня, та скляну перегородку 4, яка відокремлює катодну і анодну камеру, має патрубок 5 для відведення вуглекислого газу через гумовий шланг 6, та патрубок 7 для подачі газа-розбавника через гумовий шланг 8. В катодну камеру 9 встановлювали катод 10 зі сталі марки 12Х18Н9Т, який має циліндричну форму для встановлення скляної перегородки і зменшення міжелектродної відстані. Катодна камера містить отвір 11 для відведення водню через гумовий шланг 12. Анодна та катодна камера щільно закриті гумовими пробками 13 і 14.

Кулонометричний генератор працює наступним чином: електроліт заливали через анодну камеру 2, встановлювали скляну перегородку 4 таким

чином, що катод *10* був навколо цієї перегородки. Анод у вигляді титанового стрижня *3* з нанесеною сумішшю оксидів нікелю та олова занурювали в електроліт всередину скляної перегородки та щільно закривали анодну та катодну камери гумовими пробками *13* і *14* відповідно. Під час електролізу газ, який виділявся на аноді, через отвір *5* та гумовий шланг *6* збирали в бюретку для визначення чистоти та виходу за струмом вуглекислого газу. Водень, який виділявся на катоді, виходив назовні через гумовий шланг *12*. Генератор працював без подачі газа-розбавника, тому шланг *8* був перекритий.

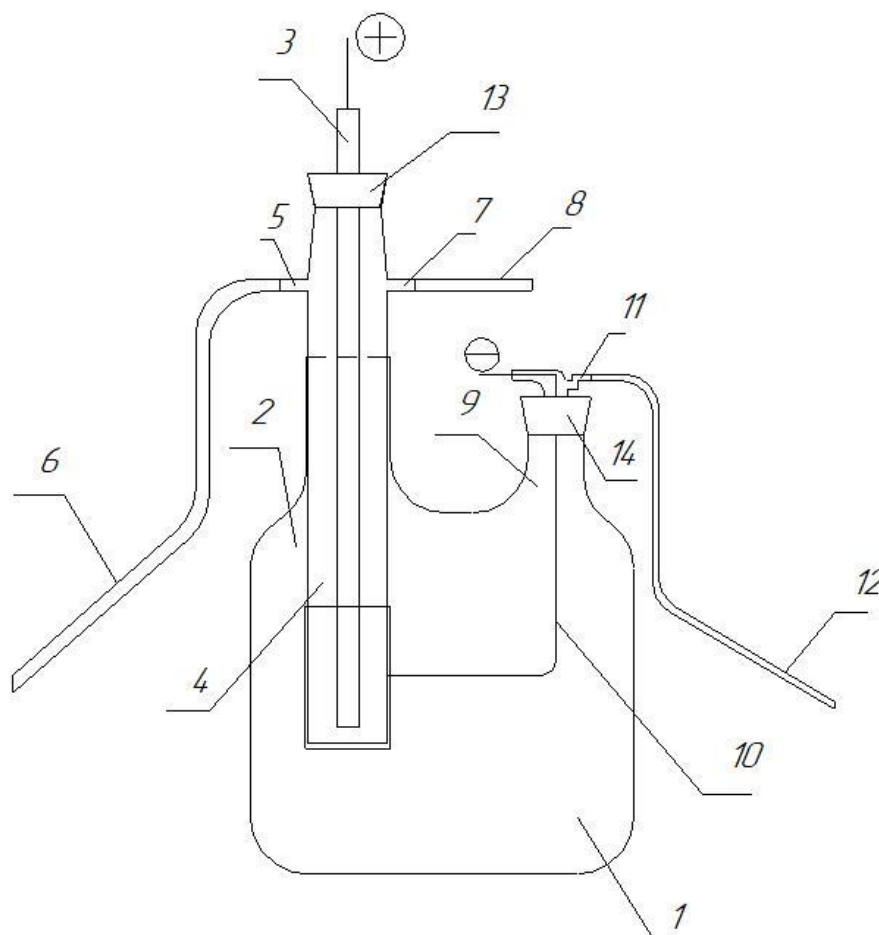


Рисунок 5.4 – Кулонометричний генератор газо-повітряної суміші.

Пояснення в тексті.

Вихід за струмом CO_2 розраховували як відношення отримання об'єму газу (за результатами аналізу, приведений до н.у.), враховуючи чистоту газу, до об'єму, розрахованого за законом Фарадея. В усьому дослідженому діапазоні густин струму вихід за струмом CO_2 становив $81 \pm 0,5 \%$. Результати газового аналізу та розрахунків вказують, що інша частина струму витрачається тільки на побічний процес виділення кисню.

Об'єм отримуваного в генераторі діоксиду карбону визначається силою струму відповідно до закону Фарадея, а концентрація в газо-повітряній суміші на виході з генератора може бути розрахована за рівнянням

$$C = \frac{22,4 \cdot I \cdot V_c}{F \cdot V} \cdot 10^6, \text{ см}^3/\text{м}^3, \quad (5.1)$$

де 22,4 – молярний об'єм діоксиду карбону за н.у., $\text{дм}^3/\text{моль}$; I – сила струму на комірці генератора; V_c – вихід за струмом CO_2 , $V_c = 0,8$; F – стала Фарадея, $F = 26,8 \text{ А} \cdot \text{год}/\text{моль}$; V – витрата газу для розведення, $\text{дм}^3/\text{год}$.

Перерахунок в інші способи представлення концентрації можливий з урахуванням співвідношень:

$$1 \text{ см}^3/\text{м}^3 = 1 \text{ ppm}; 1 \% = 10000 \text{ ppm}.$$

За умов роботи генератора без подачі газа-розбавлювача концентрація вуглекислого газу на виході з кулонометричного генератора становила $\sim 94 \%$ (табл. 5.1). Враховуючи, що найбільш часто в повітряному середовищі промислових підприємств концентрація CO_2 не повинна перевищувати 5% , а в повітрі агротехнічних комплексів для забезпечення оптимальної швидкості росту рослин необхідне підтримання концентрації CO_2 в межах $0,5 \% \dots 1,5 \%$, відповідно і засоби моніторингу повинні демонструвати високу точність вимірювання саме в діапазоні концентрацій CO_2 $0,5 \% \dots 5 \%$. Створення повітряної суміші відповідної концентрації можливе за допомогою подачі

газу-розбавника, функції якого може виконувати і атмосферне повітря, попередньо очищене від пилу та домішок CO_2 , для чого його пропускають крізь лужний розчин та скляний фільтр, а потім за допомогою мембранного компресора подають в генератор CO_2 по трубці 8 через патрубок 7 (рис. 5.4). Витрату газу-розбавника визначають за допомогою каліброваного ротаметра.

Використання такої схеми розведення дозволяє забезпечити на виході з генератора отримання газу-повітряної суміші з різною концентрацією CO_2 (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Концентрація вуглекислого газу на виході з генератора газу-повітряної суміші

i , А/см ²	I, А	Продуктивність V_{CO_2} , мл/год	Витрата газу- розбавлювача, л/год	Концентрація CO_2 на виході з генератора, % (ppm)
0,02	0,05	33,4	0	94 (940000)
0,05	0,14	93,6		94 (940000)
0,10	0,28	187,2		94 (940000)
0,15	0,42	280,3		94 (940000)
0,20	0,56	374,4		94 (940000)
0,02	0,05	33,4	5	0,668 (6680)
0,05	0,14	93,6		1,872 (18720)
0,10	0,28	187,2		3,744 (37440)
0,15	0,42	280,3		5,606 (56060)
0,20	0,56	374,4		7,488 (74880)
0,02	0,05	33,4	20	0,167 (1670)
0,05	0,14	93,6		0,468 (4680)
0,10	0,28	187,2		0,936 (9360)
0,15	0,42	280,3		1,4015 (14015)
0,20	0,56	374,4		1,872 (18720)

Роботоспроможність генератора перевірена за допомогою сенсора діоксиду карбону, розробленого на кафедрі технології електрохімічних виробництв, та який під дією вуглекислого газу в газовому потоці генерує струм, величина якого лінійно залежить від вмісту CO_2 в діапазоні його концентрацій від 0 % до 5 %. Для цього до трубки 6 (рис. 5.4) приєднували

адаптер для під'єднання сенсора "CO₂ 0–5 %". При пропусканні постійного струму через генератор та подачі повітря як газу-розбавлювача із витратою 10 л/год та 20 л/год через 10 хв після задачі відповідних параметрів роботи генератора в адаптер встановлювали сенсор та реєстрували на ньому струм, який потім перераховували на концентрацію CO₂ відповідно до нормування струмового сигналу сенсора 15 мкА/%. Отримані дані відрізнялись від розрахованих за формулою (5.1) не більше, чим на ± 5 %, що свідчить про адекватність запропонованої методики.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Проведені дослідження показали, що отримання CO₂ із виходом за струмом вище 80 % в діапазоні анодної густини струму 0,05...0,20 А/см² можливе із використанням як анодного матеріалу титану, на який термічним розкладанням відповідних хлоридів нанесено діоксиду рутенію, та титану, на який електролітично нанесено суміш нікелю і олова, які в подальшому термічно окиснені.

2. Показано перевагу використання суміші оксидів нікелю та стануму за рахунок високої електрокаталітичної активності *NiO* в реакції окиснення оксалат-іону та блокуючої дії малорозчинних оксалатів стануму.

3. Продемонстровано можливість створення кулонометричного генератора для створення газо-повітряних сумішей із регульованим вмістом CO₂ та доведено його роботоспроможність.

ВИСНОВКИ

1. Показано принципову можливість контрольованого генерування діоксиду карбону електролізом розчинів оксалатної кислоти.
2. Показано високу стійкість неіржавної сталі в розчинах оксалатної кислоти за умов катодної поляризації та після вимкнення катодного струму.
3. Встановлено, що реалізувати процес окиснення оксалат-іонів можливо з використанням цілої низки електродних матеріалів за умови стабільності струмопровідної основи під дією анодної поляризації в середовищі органічної кислоти. Показано, що застосування алюмінієвої основи, всупереч її стабільності в оксалатних розчинах за анодної поляризації, є недоцільним внаслідок формування оксидного перехідного шару на межі "оксид олова(нікелю) - алюміній" з подальшим відшаруванням активного шару.
4. Доведено, що введення індиферентних домішок сульфатів хоча і зсуває потенціал початку окиснення оксалат-іонів майже на 100 мВ негативніше, загалом зменшує струм, який витрачається на утворення CO_2 за рахунок створення додаткових дифузійних обмежень.
5. Встановлено, що як анодний матеріал можуть бути використані оксиди олова та нікелю, сформовані шляхом термічного окиснення нанесених на титанову основу металів. Показано, що використання розроблених анодних матеріалів дозволяє отримувати CO_2 з виходом за струмом газу 80 % в широкому діапазоні густин струму впродовж значного терміну експлуатації.
6. Запропоновано конструкцію кулонометричного генератора газоповітряних сумішей з контрольованим вмістом CO_2 , який містить катод із неіржавної сталі, анод являє собою титановий стрижень із каталітично активним шаром з суміші оксидів нікелю та стануму, та заповнений насиченим розчином оксалатної кислоти. Розроблений генератор може бути використаний для перевірки роботоспроможності засобів моніторингу концентрації вуглекислого газу в повітряному середовищі теплиць,

приґрунтової зони росту рослин, в замкнених приміщеннях комунального господарства та робочої зони підприємств. Використання систем періодичної перевірки засобів моніторингу дозволить покращити екологічний стан навколишнього середовища за рахунок своєчасного встановлення проблем газообміну та вжиття відповідних заходів.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Глинка Н. Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов /Под ред. А. И. Ермакова. – изд. 30-е, исправленное – М.: Интеграл-Пресс, 2003. – 728 с.
2. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию / Г. Фелленберг : [Пер. с нем.] – М. : Мир, 1997. – 232с.
3. Кривошеков С.Г., Осипович В.Ц. Психофізіологічні передумови порушень здоров'я працівників в умовах експед. - вахтової праці на Півночі // Укр. Рос. акад. мед . наук . 1994 . № 2 . С. 10-12.
4. Лизогуб В. Г., Савченко О. В., Запека Ю. С., Байер М. С. Роль углекислого газа в организме человека. – М.: Первый независимый научный вестник, 2015. С. 29-32.
5. Гуляев Б. И. Фотосинтез, продукционный процесс и продуктивность растений /Гуляев Б. И., Рожко И. И., Рогаченко А. Д. и др. – Киев: Наукова Думка, 1989. – 152 с.
6. Польовий А. М. Моделювання впливу підвищення концентрації CO₂ в атмосфері на фотосинтез зеленого листка // Український гідрометеорологічний журнал, 2009. – С. 121-127.
7. Панченко Л. Н. Суммарное определение органических веществ в отработанном воздухе при производстве синтетических жирных кислот / Л. Н. Панченко, Н. А. Шелковская // Гигиена и санитария. – 1971. – № 1. – С. 77-79.
8. Другов Ю. С. Методы анализа загрязнений воздуха. – М.: Химия, 1984. – 384 с., ил.
9. Бурдынь Т. А., Закс Ю. Б. Химия нефти, газа и пластовых вод. Изд. 2-е, перераб. и доп. Учебник, - М.: Недра, 1978. – 277 с.

10. Альперин В. З., Конник Э. И., Кузьмин А. А. Современные электрохимические методы и аппаратура для анализа газов в жидкостях и газовых смесях. – М.: Химия, 1975. – 184 с.
11. Хамракулов Т. К. Количественное определение CO_2 кулонометрическим методом / Т. К. Хамракулов, Н. В. Мишенкова, С. М. Васина // Тр. Самарканд. ун-та. – 1972. – Вып. 206. – С. 280-284.
12. Пат. 4729824 США, МКИ G 01 N 27/26. Gas sensor and method of using same / Jose D. Giner; Giner, Inc. – № 918652 ; заявл 14.10.86 ; опубл. 08.03.88. НКИ 204/415.
13. Пат. 8865 Франция, МКИ⁴ G 01 N 27/68 ; F 02 B 77/08. Dispositif de detection et mesure de concentrations de CO_2 et CO / N. Boukhal, A. Goldman, A. Roos, I. Amouroux ; Centre National de la recherche scientifique. – № 8515260 ; заявл. 15.10.85 ; опубл. 26.04.87.

ДОДАТКИ

A CARBON DIOXIDE GENERATOR FOR CALIBRATION OF ELECTROCHEMICAL SENSOR

MATVEEV O.M., MAZANKA V.M., KOSOGIN O.V.

National technical university of Ukraine "Kyiv polytechnic institute"
o.kosogin@kpi.ua

Usage of modern means of monitoring the ambient air of industrial and domestic gas environments require periodic inspection of their efficiency. This can be done using a coulometric generator of gas-analyte. Coulometrically carbon dioxide can be obtained by electrolysis of carboxylic acids solutions, using electrodes with high overvoltage of secondary processes. It is shown that the production of high purity carbon dioxide (about 90 %) with stable current output (60 %) is possible during electrolysis of the oxalic acid with the dioxide lead anode. Generator may be used to periodically verify the CO₂ sensors, which are used in municipal and agriculture, the food industry and for improving safety in the mines.

ГЕНЕРАТОР ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ДЛЯ КАЛІБРУВАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СЕНСОРІВ

МАТВЄЄВ О. М., МАЗАНКА В.М., КОСОГІН О.В.

*Національний технічний університет України «Київський політехнічний
інститут»*
o.kosogin@kpi.ua

Застосування сучасних засобів моніторингу повітряного середовища промислових та побутових газових середовищ потребує періодичної перевірки їх роботоспроможності. Кулонометричне отримання діоксиду вуглецю можливе шляхом електролізу розчинів карбонових кислот з використанням електродів з високою перенапругою побічних процесів. Показано, що електролізом оксалатної кислоти з діоксидно-свинцевим анодом можливе отримання діоксиду вуглецю достатньо-високої чистоти (близько 90 %) із стабільним виходом за струмом 60 %. Створений дозатор може бути використаний для періодичної перевірки сенсорів CO₂, що застосовуються у комунальному та сільському господарстві, харчовій промисловості та для підвищення безпеки праці на шахтах.

Матвєєв О.М., Мазанка В.М.

студенти;

Косогін О.В.

кандидат технічних наук, доцент,

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

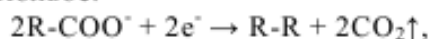
МЕТРОЛОГІЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ МОНІТОРИНГУ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

Проблема викидів діоксиду вуглецю в сьогоденні є досить актуальним питанням. До повітряного середовища на об'єктах комунального господарства, підприємствах харчової промисловості, в замкнених приміщеннях (літаках, субмаринах) висуваються жорсткі вимоги щодо складу та концентрації газів-забрудників. Зокрема, одним із таких газів є діоксид карбону, який утворюється в процесах бродіння і моніторинг його вмісту слугує індикатором закінчення технологічних процесів в деяких галузях харчової промисловості. В комунальному господарстві та в шахтах часто спостерігається концентрування вуглекислого газу в місцях з ускладненим рухом повітря, що може призвести до отруєння робітників під час роботи. Найефективнішими засобами моніторингу навколишнього середовища є амперметричні газові електрохімічні сенсори, які відрізняються низьким енергоспоживанням, високою точністю у вузькому діапазоні концентрацій, високою селективністю та низькою вартістю. Засоби моніторингу мають жорстко встановлені вимоги щодо їхньої роботи, тому з часом амперметричні сенсори потрібно повіряти.

Стандартну газову суміш для перевірки сенсора газоаналізатора можна отримати методами статичного чи динамічного дозування [1]. Статичний метод вимагає наявності громіздкого газобалонного обладнання для приготування еталонних сумішей газів різної концентрації, але він не доцільний для перевірки великої кількості газоаналізаторів через зміну складу газової суміші та неможливість автоматизації процесу. Динамічний метод передбачає приготування еталонної суміші будь-якої концентрації з визначуваного газу та газу-розбавляча, для чого також використовується газобалонне обладнання. Через свою громіздкість та складність таке обладнання використовується вкрай обмежено.

Найбільш простим способом приготування повірочної газової суміші із регульованим вмістом контрольованого газу є використання кулонометричних електрохімічних дозаторів, які вирізняються невеликими розмірами та можливістю створення портативних переносних систем.

Кулонометричний електрохімічний дозатор CO_2 поки не існує. Але вуглекислий газ можна отримати як побічний продукт електролізу або як основний продукт анодного розкладу карбонових кислот, а саме, використовуючи реакцію Кольбе:



де R – будь-який алкільний радикал [4].

Якщо використати в якості електроліту оксалатову кислоту, можна позбутися від побічного алканового продукту. Підбираючи умови електролізу та електродні матеріали з високою перенапругою виділення кисню, можна створити кулонометричний дозатор, який буде генерувати CO_2 в широкому діапазоні концентрацій та досить високої чистоти.

Використання як електрода струмопровідного інертного каркасу з титану з нанесеним шаром каталітично активного покриття дозволить забезпечити контрольований перебіг реакції утворення діоксиду карбону окисненням оксалатної кислоти з високим виходом за струмом генерованого газу. Такий тип електроду є легко відтворюваним, технологічним у виконанні та недорогим за рахунок низького вмісту активуючих речовин.

Вибір параметрів кулонометричного електролізера-дозатора проводили на основі аналізу анодних поляризаційних кривих. Поляризаційні криві отримували в потенціодинамічному режимі в трьохелектродній комірці, використовуючи комплекс приладів, який складався з потенціостата ПІ-50-1.1, програматора ПР-8 та двокординатного потенціометра ПДА-1-01. В роботі використовували насичений хлорсрібний електрод порівняння. Потенціали в роботі наведені відносно стандартного водневого електрода.

Електроди виготовляли на титановій основі, на яку термохімічним розкладанням наносили тонкі шари каталітично-активних матеріалів. В роботі використовували порошок титану марки ПТЕМ з розміром зерна 0,05...0,10 мм. Досліджувані електроди діаметром 18 і товщиною до 1 мм виготовляли пресуванням порошку титану при зусиллі 360 МПа, що перевищувало межу текучості титану.

Попередніми дослідженнями показано можливість застосування як анодного матеріалу діоксиду свинцю на електропровідній основі, однак на таких матеріалах дуже висока перенапруга перебігу усіх процесів, що призводить до значних енерговитрат при роботі генератора за рахунок підвищеної напруги [3]. Збільшення питомої поверхні електрода шляхом пресування анодно синтезованого діоксиду свинцю з порошком титану дозволило дещо зменшити перенапругу окиснення карбонової кислоти, проте частка струму витрачається на окиснення титанової струмопровідної основи, що зменшує вихід за струмом діоксиду вуглецю [4].

Використання порошоків титану, активованих за рахунок термохімічного розкладу хлоридів оксидом рутенію (IV) або платиною, дозволило реалізувати селективний процес виділення CO_2 (рис. 1). При цьому на електроді з платинованого титану інтенсивне утворення CO_2 починається при потенціалах майже на 350 мВ негативніше, ніж для діоксиду рутенію.

Підвищення енергоефективності процесу генерування CO_2 можливе при збільшенні електропровідності розчину слабкої карбонової кислоти та селективному підвищенні перенапруги виділення кисню. Показано, що введення сульфат-іонів призводить до зменшення анодного потенціалу утворення CO_2 , за рахунок чого можна зменшити робочу напругу на комірці на 100 мВ (крива 3, рис. 1).

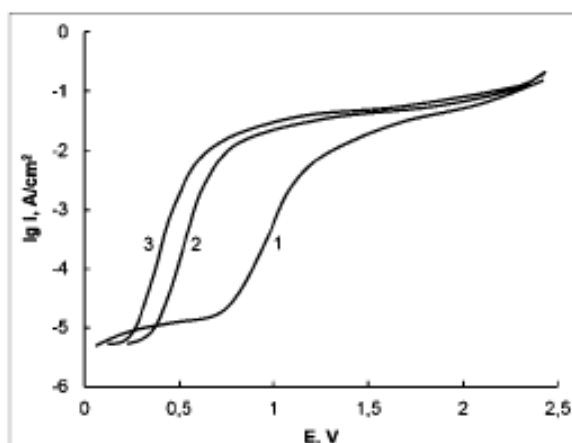


Рис. 1. Анодні поляризаційні криві на RuO_2/Ti (1) і Pt/Ti (2, 3) електродах в насиченому розчині $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (1, 2) та з додаванням 0,1 моль/л Na_2SO_4

На основі результатів було розроблено конструкцію кулонометричного дозатора CO_2 , робоча комірка (рис. 2, а) якого виготовлена пошаровим пресуванням функціональних шарів: катод виготовляли з порошку титану 1, анодом слугував порошок титану 2, активований платиною, напресований на титановий струмопідвід 1. Електроди розділяли за допомогою діафрагми 3 із суміші оксиду силіцію та фторопласту марки ФТ-4. В електродні шари запресовували титанові струмопідводи 4.

Комірку монтували в скляному корпусі 1 (рис. 2, б), герметизованому за допомогою корку 4, і обладнаному запірним кран 5 для відведення газової суміші. Використання даної конструкції дозволило отримувати вуглекислий газ високої чистоти (близько 100 %) із стабільним виходом за струмом 90 %. Побічним процесом є окиснення титанової основи.

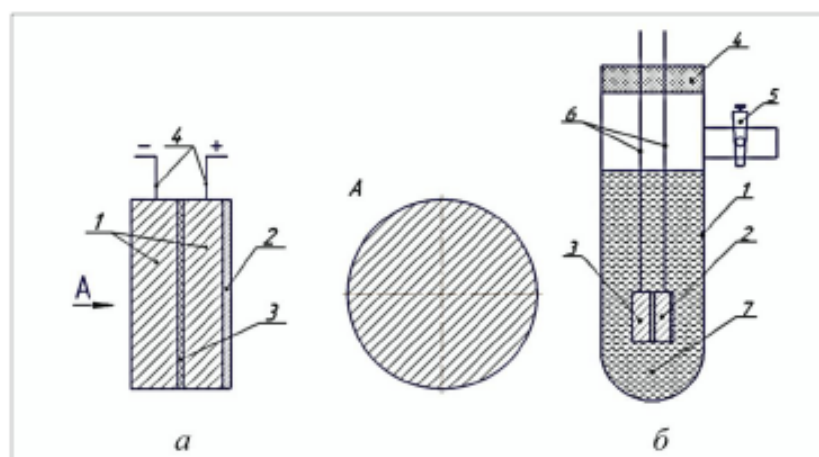


Рис. 2. Схема робочої комірки (а) та кулонометричного генератору (б)

Позначення: а 1 – титановий порошок; 2 – порошок титану, активований платиною; 3 – роздільна діафрагма; 4 – струмовідводи. б: 1 – корпус; 2 – анод; 3 – катод; 4 – гумовий корок; 5 – запірний кран; 6 – струмовідводи; 7 – розчин електроліту.

Показано можливість створення електрохімічного генератора діоксиду вуглецю, в якому електролітом слугує розчин оксалатної кислоти з додаванням сульфату натрію, а анод виготовлений на титановій основі, на яку термoxiмічним розкладанням відповідних хлоридів наносили тонкі шари платини. Така конструкція генератора дозволяє отримувати CO₂ зі стабільним виходом за струмом більше 90 % та чистотою близько 100 %.

Список використаних джерел:

1. Агасян П. К. Кулонометрический анализ / П. К. Агасян, Т. К. Хамракулов. – М. : Химия, 1984. – 166 с.
2. Свэн Ш. Электрохимические методы получения органических соединений / Под ред. А. Вайсбергера. – М. : Издательство Иностранной литературы, 1951. – 64 с.
3. Матвеев О. М., Мазанка В.М., Косо́гін О.В. Генератор діоксиду вуглецю для калібрування електрохімічних сенсорів // Перспективні матеріали та процеси в технічній електрохімії: монографія / За заг. ред. В.З. Барсукова. – К.: КНУТД, 2016. – 284 с. – С. 177-181.
4. Mazanka V., Matveev O., Kosohin O. Anode material of coulometric gas generator / Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: Monograph / editor-in-chief V.Z. Barsukov. Kyiv: KNUTD, 2017. – 270 pages. – P. 152-156.

Нікітіна М.М.

*викладач спеціальних дисциплін першої кваліфікаційної категорії,
Гірничий коледж
ДВНЗ «Криворізький національний університет»*

АНАЛІЗ ВПЛИВУ МАНЕВРНОСТІ САМОСКІДІВ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ КАР'ЄРНОГО АВТОТРАНСПОРТУ

Сучасний стан видобутку корисних копалин відкритим способом характеризується значним ускладненням гірничотехнічних умов розробки. Загальною тенденцією розвитку відкритих гірничих робіт є збільшення глибини кар'єрів, що призводить до зменшення параметрів робочих площадок.

У зв'язку з цим, технічні характеристики транспортних машин, що експлуатуються, насамперед, величина радіусу повороту при постановці самоскидів під екскаватор, не відповідають новим вимогам, які виникають внаслідок зменшення ширини робочих площадок.

Відомі методи підвищення ефективності роботи кар'єрних самоскидів у стиснених умовах потребують значних фінансових вкладень, які можуть бути окуплені через значний термін.

У той же час, на кар'єрах Криворізького регіону основу технологічного автотранспорту складають самоскиди вантажопідйомністю 120-136 т, у яких нова трансмісія на змінному струмові дозволяє роздільно управляти двигунами відповідного борта.

УДК 66.028.2+66.087+661.971.9

A CARBON DIOXIDE GENERATOR FOR CALIBRATION OF ELECTROCHEMICAL SENSORS

MATVEEV O.M., MAZANKA V.M., KOSOGIN O.V.

National technical university of Ukraine "Kyiv polytechnic institute"
o.kosogin@kpi.ua

Usage of modern means of monitoring the ambient air of industrial and domestic gas environments require periodic inspection of their efficiency. This can be done using the coulometric generator of gas-analyte. Coulometrically carbon dioxide can be obtained by electrolysis of carboxylic acids solutions, using electrodes with high overvoltage of secondary processes. It is shown that the production of high purity carbon dioxide (about 90 %) with stable current output (60 %) is possible during electrolysis of the oxalic acid with the dioxide lead anode. Generator may be used to periodically verify the CO₂ sensors, which are used in municipal and agriculture, the food industry and for improving safety in the mines.

ГЕНЕРАТОР ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ДЛЯ КАЛІБРУВАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СЕНСОРІВ

МАТВЄЄВ О. М., МАЗАНКА В.М., КОСОГІН О.В.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»; o.kosogin@kpi.ua

Застосування сучасних засобів моніторингу повітряного середовища промислових та побутових газових середовищ потребує періодичної перевірки їх роботоспроможності. Кулонометричне отримання діоксиду вуглецю можливе шляхом електролізу розчинів карбонових кислот з використанням електродів з високою перенапругою побічних процесів. Показано, що електролізом оксалатної кислоти з діоксидно-свинцевим анодом можливе отримання діоксиду вуглецю достатньо-високої чистоти (близько 90 %) із стабільним виходом за струмом 60 %. Створений дозатор може бути використаний для періодичної перевірки сенсорів СО₂, що застосовуються у комунальному та сільському господарстві, харчовій промисловості та для підвищення безпеки праці на шахтах.

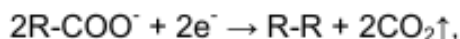
Сучасний розвиток промисловості неможливий без урахування екологічних наслідків реалізації конкретної технології, що вимагає

застосування надійних засобів моніторингу повітряного середовища. Переважна більшість технічних засобів моніторингу повітряного середовища базується на електрохімічних сенсорах, яким притаманні висока надійність, точність, простота обслуговування, низьке енергоспоживання і доступність. В той же час, ефективність використання технічних засобів моніторингу спирається на коректність вимірювання концентрації, а отже, потребує періодичної повірки.

Повірку газоаналізаторів різних типів проводять з використанням стандартних газових сумішей, які можуть бути приготовлені методами статичного та динамічного дозування [1]. Статичні методи передбачають наявність еталонних газобалонних сумішей, які в заданій кількості вводять у калібровану замкнену ємність. Метод дозволяє готувати суміші з будь-якою концентрацією визначуваного компонента, проте мало придатний для повірки великої кількості газоаналізаторів внаслідок зміни складу газоповітряної суміші, відрізняється значними габаритами газобалонної техніки та неможливістю автоматизації процесу. Динамічні методи передбачають створення газової суміші змішуванням потоків газу-розбавлювача та газу-визначуваного компонента, що дозволяє швидко змінювати концентрацію суміші у широких межах. Дозатором газу-визначуваного компонента при цьому може бути відповідний газовий балон, або, частіше, кулонометричний генератор, який відрізняється високою ефективністю.

Діоксид вуглецю CO_2 надзвичайно поширений у різних галузях промисловості та сільського і комунального господарства. Разом з тим, його надлишок або ж перевищення над фоновим містом може бути шкідливим, що вимагає постійного контролю, в першу чергу, у закритих приміщеннях. Визначення вмісту CO_2 можливе за допомогою різних типів газоаналізаторів, в першу чергу електрохімічних сенсорів амперометричного типу, перевірка яких проводиться з використанням балонних сумішей та термохімічних дозаторів, які окрім громіздкості характеризуються значним енергоспоживанням та інерційністю в роботі [2, 3].

Кулонометричні генератори діоксиду вуглецю на даний момент відсутні, однак відомо, що CO_2 як побічна речовина може бути отриманий при електролізі водних розчинів з використанням графітових електродів, або як продукт в реакції анодного окислення карбонових кислот, а саме реакції Кольбе



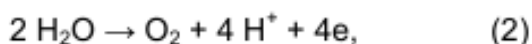
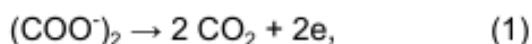
де R – будь-який алкільний радикал.

Використання для електролізу оксалатної кислоти дозволить отримати чистий діоксид вуглецю, не забруднений алканами [4]. Підбір умов електролізу та застосування електродів з високою перенапругою виділення кисню дозволить отримати CO_2 відповідної чистоти та створити генератор діоксиду вуглецю для періодичної перевірки сенсорів в широкому діапазоні концентрацій визначуваного газу. Зокрема, було показано можливість принципової реалізації такої реакції на платинових анодах [1], однак доцільно дослідити процес електролізу оксалатної кислоти з використанням більш дешевих матеріалів, що характеризуються високою перенапругою виділення кисню.

Методологія досліджень

Електроліз проводили у гальваностатичному режимі в U-подібній комірці, що дозволяє без ускладнення конструкції забезпечити надійне розділення електродних газоподібних продуктів. Для електролізу використовували 10 %-вий розчин оксалатної кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, концентрація якої була близька до насичення. Катоди були виготовлені з графіту. Як анодні матеріали були використані графіт та діоксид свинцю, що характеризуються високою перенапругою для реакцій виділення кисню [5]. PbO_2 одержували електрохімічним осадженням на графітову основу з нітратного електроліту.

Об'єм отриманого за час електролізу анодного газу приводили до нормальних умов. Оскільки на аноді одночасно перебігали два процеси



то вміст діоксиду вуглецю визначали об'ємним методом, поглинаючи з відібраної у газову бюретку певної порції газу CO_2 лужним розчином (15 %-вий розчин NaOH).

Результати та їх обговорення

Отримані результати дозволяють стверджувати (рис. 1), що для отримання діоксиду вуглецю з високим виходом за струмом доцільніше використовувати діоксидно-свинцеві матеріали завдяки їх більш високій перенапрузі в реакції виділення кисню. Чистота отриманого CO_2 зростає на електродах обох типів при збільшенні густини струму внаслідок меншої поляризації реакції (1) порівняно із (2) (рис. 2). Зниження виходу за струмом CO_2 на діоксиді свинцю при густині струму більше 10 A/дм^2 може бути пов'язано з механічним

руйнуванням достатньо пористого шару PbO_2 в результаті розігрівання електрода.

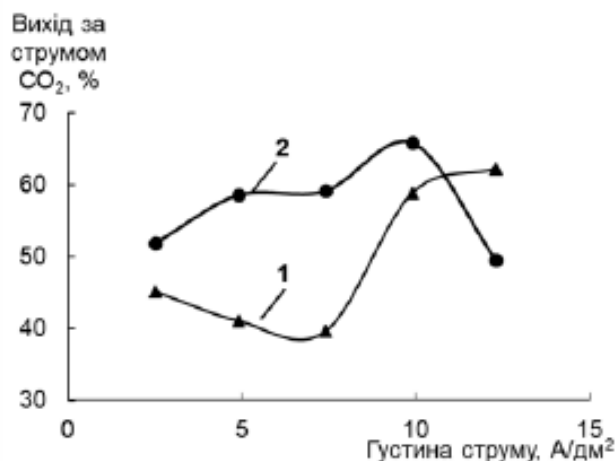


Рис.1. Вихід за струмом діоксиду карбону від густини струму на графітових (1) та діоксидно-свинцевих (2) електродах при електролізі 10 %-вого розчину оксалатної кислоти.

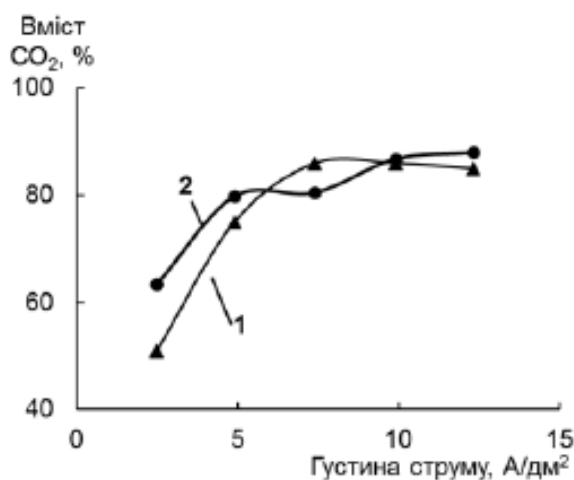


Рис.2. Вплив густини струму на чистоту отриманого діоксиду карбону при електролізі 10 %-вого розчину оксалатної кислоти з графітовими (1) та діоксидно-свинцевими (2) електродами.

Також була перевірена можливість використання як електрода пресованої композиції з титану та порошку графіту, оскільки чистий титан за анодної поляризації вкривається малоелектропровідними оксидними шарами. Композицію з порошку титану марки ПТЕМ з розміром зерна 0,05...0,10 мм та порошку графіту марки ГС-1 (масове співвідношення титану та графіту 10:1) виготовляли

пресуванням при зусиллі 360 МПа, що перевищувало межу текучості титану. Використання такого електрода дозволило б збільшити питому продуктивність електролізера за менших габаритних розмірів (питома поверхня титанового порошку використаної марки становить 0,2 м²/г). Експериментально було встановлено, що застосування такого електрода дозволяє одержувати анодний газ з вмістом CO₂ не нижче 65 %, однак вихід за струмом діоксиду вуглецю становив близько 40...45 %. Даний факт пов'язаний із втратою частини електрики на зміну стехіометрії оксидних шарів на титані.

Висновки

Показано можливість створення електрохімічного генератора діоксиду вуглецю, в якому електролітом слугує розчин оксалатної кислоти, а анод виготовлений з діоксиду свинцю на електропровідній основі. Така конструкція генератора дозволяє отримувати CO₂ зі стабільним виходом за струмом більше 60 % та чистотою 85...90 %. В подальшому планується дослідження систем, в яких газогенеруючий електрод являє собою пресовану композицію з порошків титану та PbO₂.

Список посилань

- [1] Агасян П. К. Кулонометрический анализ / П. К. Агасян, Т. К. Хамракулов. – М. : Химия, 1984. – 166 с.
- [2] Кальвода Р. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды / Кальвода Р., Зыка Я., Штулик К. – М. : Химия, 1990. – 240 с.
- [3] Patent US7174766 B2, G12B13/00. Calibration device for carbon dioxide sensor / Eickhoff S.J., Wood R.A. – Honeywell International Inc., 13/01/2007.
- [4] Свэн Ш. Электрохимические методы получения органических соединений / Под ред. А. Вайсбергера. – М. : Издательство Иностранной литературы, 1951. – 64 с.
- [5] Якименко Л. М. Электродные материалы в прикладной электрохимии / Л. М. Якименко. – М. : Химия, 1977. – 264 с.

АНОДНИЙ МАТЕРІАЛ КУЛОНОМЕТРИЧНОГО ГАЗОГЕНЕРАТОРА

Мазанка В. М., Матвеев О. М., Косогін О. В.

НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Україна, Київ

Моніторинг вмісту діоксиду вуглецю в комунальному господарстві та харчовій промисловості потребує періодичної перевірки засобів моніторингу – амперметричних сенсорів, які дозволяють селективно визначати точний вміст газу у порівняно вузькому діапазоні концентрацій. Кулонометричне отримання діоксиду вуглецю можливе шляхом електролізу розчинів оксалатної кислоти можливе отримання діоксиду вуглецю достатньо-високої чистоти (близько 90 %). Матеріал аноду такого кулонометричного генератора повинен задовольняти ряду вимог, а саме: технологічність; низька перенапруга основного процесу та висока – побічного виділення кисню; хімічна та механічна стійкість.

Вибір матеріалу анода проводили на основі аналізу анодних поляризаційних кривих, отриманих в насиченому розчині оксалатної кислоти.

Склографіт знайшов широке використання у процесах окиснення органічних сполук, однак низька електропровідність призводить до загальмованості електродного процесу окиснення оксалат-іону. Попередніми дослідженнями показано можливість застосування як анодного матеріалу діоксиду свинцю на електропровідній основі, однак на таких матеріалах дуже висока перенапруга перебігу усіх процесів, що призведе до значних енерговитрат при роботі генератора за рахунок підвищеної напруги. Збільшення питомої поверхні електрода шляхом пресування анодно синтезованого діоксиду свинцю з порошком титану дозволило дещо зменшити перенапругу окиснення карбонової кислоти, проте частка струму витрачається на окиснення титанової струмопровідної основи, що зменшує вихід за струмом діоксиду вуглецю. Більш технологічними та простими у виготовленні є пресовані структури, виготовлені з порошку титану, на який напресовували каталітично-активні матеріали, отримані термохімічним розкладанням відповідних хлоридів – на титан марки ПТЕМ наносили оксид рутенію (IV) або платину. Обидва матеріали характеризуються високою перенапругою виділення кисню, і на них з високою швидкістю відбувається утворення діоксиду вуглецю. При цьому на електроді з платинованого титану інтенсивне утворення CO_2 починається при потенціалах майже на 350 мВ негативніше, ніж для діоксиднорутенієвого електрода.

Отримані результати дозволяють рекомендувати як електродний матеріал пресовану титанову структуру, на яку напресовано каталітичний шар з титану, активованого термохімічно нанесеною платиною.

ANODE MATERIAL OF COULOMETRIC GAS GENERATOR

MAZANKA V.M., MATVEEV O.M., KOSOGIN O.V.

National technical university of Ukraine

"Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

o.kosogin@kpi.ua

Ensuring the safety of human life and the requirements of industrial sanitation put forward strict requirements for means of monitoring the air environment. Continuous monitoring of carbon dioxide content using the most reliable monitoring means – amperometric-type electrochemical sensors - requires devices for periodic testing of sensors. Coulometric dispensers make it possible to generate a clearly defined amount of detectable high-purity gas and to carry out a quick check of monitoring devices.

It is shown that the use of an electrically conductive inert support frame made of titanium with a deposited layer of a catalytically active coating allows a controlled course of the reaction of formation of carbon dioxide by oxidation of oxalate acid. A high current efficiency of the generated gas can be obtained using a catalytically active titanium coating on which platinum has been thermochemically applied. This electrode is easily reproducible, technologically advanced and inexpensive due to low platinum content. Compared with other types of electrode materials, the use of platinized titanium will allow the generator voltage to be 0.5 V less. The addition of an indifferent compound in the working solution increases the ionic strength of the solution and allows a minimum of 100 mV to reduce of CO₂ formation potential.

Monitoring of carbon dioxide content in the municipal economy and the food industry requires periodic monitoring of control devices - amperometric sensors, which allow selective determination of the exact gas content in a relatively narrow range of concentrations. The verification of gas analyzers of various types is carried out using standard gas mixtures that can be prepared by static and dynamic dosing methods. The metering device of the gas-detectable component can be an appropriate gas cylinder, or, more often, a coulometric generator, which is highly effective. Coulometric production of carbon dioxide is possible by electrolysis of oxalate acid solutions to obtain a gas of sufficiently high purity (about 90%) [1]. The material of the anode of such a coulometric generator must satisfy a number of requirements: manufacturability; low overvoltage of the main process and high

overvoltage of the by-product of oxygen evolution; chemical and mechanical stability. In general, such properties can correspond to titanium, characterized by considerable stability in a significant number of aggressive solutions [2, 3].

Research Methodology

The choice of the anode material was carried out on the basis of analysis of anode polarization curves, which was obtained in a saturated solution of oxalate acid. Polarization curves were obtained in the potentiodynamic mode in a three-electrode cell using a complex of devices consisting of a PI-50-1.1 potentiostat, a PR-8 programmer and a two-channel PDA-1-01 potentiometer. A saturated silver chloride reference electrode was used. Potentials in the work are given relative to the standard hydrogen electrode.

Dioxide lead electrodes were fabricated by electrochemical deposition of PbO_2 onto a titanium or nickel base from a nitrate electrolyte. On the surface of the lead electrode, the PbO_2 layer was formed by anodic polarization at the anode potential of +2.0 V in a sulfuric acid solution. Some of the electrodes were made on a titanium base, on which thin layers of platinum or ruthenium dioxide were applied by thermochemical decomposition of the corresponding chlorides.

Results and Discussion

Widespread use of inert electrodes in the oxidation of organic compounds, among which titanium and carbon materials are distinguished by their low cost and corrosion resistance. However, the oxide film on the surface of titanium causes a low rate of oxidation of oxalate ions

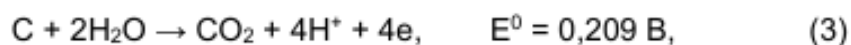


and the flow of significant currents occurs only at potentials corresponding to the release of oxygen



Further anodic polarization leads only to an increase in the thickness of the oxide layer on the titanium.

On carbon materials, such as graphite and glassy carbon, anodic polarization leads to an almost proportional increase in current (curves 2 and 3, Fig. 1), while the slope of the polarization curve is slightly larger for graphite due to its higher electrical conductivity. However, a disadvantage of this type of electrodes is the possibility of simultaneous reaction with the reaction (1) of the process of material destruction due to oxidation



which is confirmed by the presence of an inflection on curve 3 (Fig. 1) at a potential of about 0.2 V. The current that is observed at potentials less than 0.2 V can be associated with the oxidation of hydrocarbon residues included in the composition of glassy carbon. Although the reaction (3) will not lead to contamination of CO_2 , which should be generated by the coulometric generator, but it will lead to a change in the effective surface of the working electrode and a decrease in its service life.

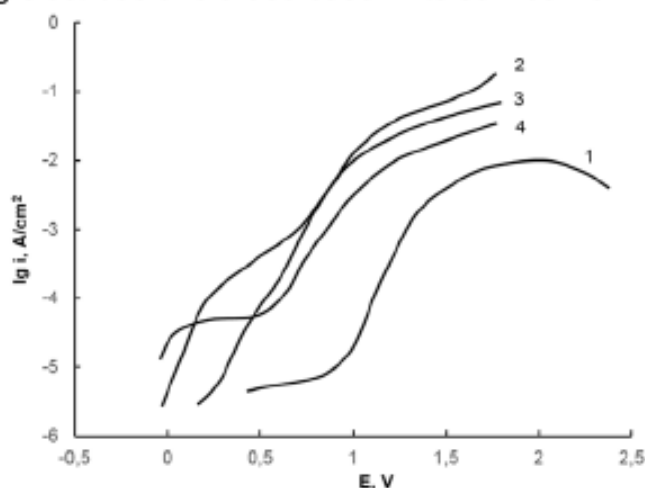
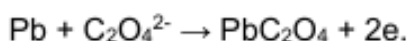


Fig. 1. Anodic polarization curves in a saturated solution of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
1 – titanium; 2 – graphite; 3 – glassy carbon; 4 – titanium powder (2 g) with addition of graphite (0,2 g)

To ensure greater stability of the area of the electrode surface, it is possible to create a volume electrode with a conductive frame made of an inert metal. Electrodes in the form of disks with a diameter of 18 mm were made by pressing the titanium powder with a fraction of 0.05...0.1 mm with the addition of graphite grade C-1. However, the rate of oxidation of the oxalate-ion was low (curve 4, Fig. 1), and at current potentials positive 0.5 V there was a current increase associated with the reaction (3). The slope of the curve almost coincided with the slope of the anode curves on pure graphite and glassy carbon, which indicates an identical mechanism of the process. On all carbon-containing electrodes at potentials more positive than 1.2 V, current growth is associated with the release of oxygen (2).

On the surface of the lead electrode in a saturated solution of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, the value of the current potential of -0.2 V corresponds to active dissolution of the base with the formation of lead oxalate, which, due to low solubility, blocks the surface of the electrode (curve 1, Fig. 2). Anodic polarization of the lead electrode does not allow the production of CO_2 due to the binding of oxalate ions to the insoluble compound [4]



The lead electrode with formed PbO_2 -layer has a high flow overvoltage for all possible processes, therefore it is characterized by low currents during anodic polarization (curve 2, Fig. 2). The use of a more electrically conductive base, such as nickel or titanium, leads to an increase in the currents at the anodic polarization (curves 3 and 4, Fig. 2), but some of the current is consumed to oxidize the titanium current base, which will reduce the current efficiency of carbon dioxide.

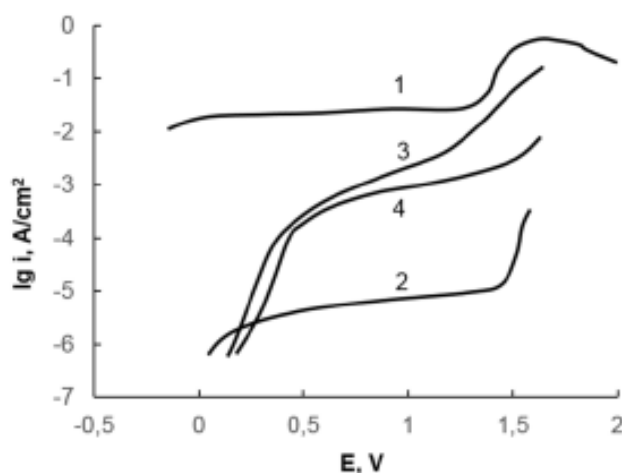


Fig. 2. Anodic polarization curves on dioxide-lead electrodes in a saturated solution of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

1 – Pb; 2 – PbO_2/Pb ;
3 – PbO_2/Ni ; 4 – PbO_2/Ti

Avoiding problems with the destruction of electrodes with intensive formation of gaseous products is possible using frame structures where the current-conducting inert base will be titanium, which must be applied with a catalytically active coating with a high oxygen overvoltage. Such catalytically active materials can be platinum and dioxide-ruthenium coatings, applied thermochemically to titanium powder. Both materials are characterized by a high overvoltage of oxygen release, and carbon dioxide formation occurs at high speed. At the electrode from platinized titanium (curve 2, Fig. 3), the intensive formation of CO_2 begins at potentials of almost 400 mV less than for the dioxide-ruthenium electrode (curve 1, Fig. 3), which indicates a higher catalytic activity of the platinum coating.

The use of electrode materials, on which the target process proceeds with high speed and low overvoltage, will allow to reduce the voltage on the coulometric generator. In particular, it is possible to reduce the oxidation potential of oxalate-ions by addition of indifferent ions (curve 3, Fig. 3), which increases the ionic strength of the solution and its electrical conductivity.

Conclusions

The operating parameters of the coulometric generator of carbon dioxide significantly influence both the material of the electrodes used

and the composition of the solution. The results obtained make it possible to recommend, as an electrode material, a pressed titanium structure on which a catalytic layer of titanium activated by thermochemically deposited platinum is pressed. This material is characterized by high overvoltage of oxygen release and low overvoltage of oxalate-ion oxidation, which allows to produce a high purity target product with a stable current efficiency. It is possible to reduce the voltage on the generator by increasing the electrical conductivity of the solution by introducing into the working solution an indifferent ion.

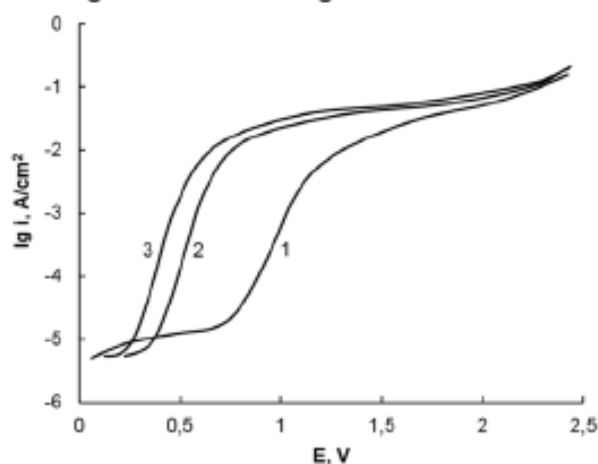


Fig. 3. Anodic polarization curves on RuO₂/Ti (1) and Pt/Ti (2, 3) electrodes in a saturated solution of H₂C₂O₄ (1, 2) and with addition of 0,1 mol/l Na₂SO₄

References

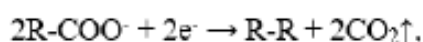
- [1] Matveev O.M., Mazanka V.M., Kosohin O.V., A carbon dioxide generator for calibration of electrochemical sensors, in: Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry, ed. by V.Z.Barsukov, Kyiv, KNUTD, P. 177-181, 2016.
- [2] Kushmyruk A.I., Kosohin O.V., Miroshnychenko Yu.S., Linyucheva O.V. Electrochemical properties of titanium-based catalytically active electrodes in perchloric acid, Materials Science, 48 (2), P.139-146, 2012.
- [3] Kushmyruk A.I., Kosohin O.V., Linyucheva O.V., Reveko V.A., Miroshnichenko Yu.S. Electrochemical behavior of porous titanium electrodes in phosphoric acid, Materials Science, 51 (3), P.429-435, 2015.
- [4] Kolthoff I.M., Perlich R.W., Weiblen D. The Solubility of lead Sulfate and of Lead Oxalate in Various Media, Journal of Physical Chemistry, 46 (5), P. 561, 1942.

АНОДИ ДЛЯ ОКИСНЕННЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Мазанка В. М., Косогін О. В.

НТУУ «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», Київ, Україна

Одним з методів перевірки газоаналітичного обладнання для визначення вмісту в повітрі діоксиду карбону є використання кулонометричних генераторів. В подібних пристроях CO_2 утворюється внаслідок контрольованого електрохімічного окиснення карбонових кислот:



де R – будь-який алкільний радикал.

Проте для своєї роботи такі генератори потребують застосування стійких анодних матеріалів. Такими зазвичай виступають платина або активовані платиною інертні матеріали – титан, ніобій, тантал.

Запропоновано як анодний матеріал процесу окиснення оксалатної кислоти використовувати діоксид олова. Поширеним є метод нанесення SnO_2 з рідкої фази – гідролізом SnCl_4 на поверхні інертної металевої основи. Однак відомим є також утворення оксиду шляхом попереднього окиснення металу, нанесеного на струмопровідну основу.

Основою електродів виступали титанові та алюмінієві стрижні, на які наносили мідний підшар товщиною 15 мкм з сульфатного електроліту. Попередня підготовка титану полягала в травленні в суміші HCl і H_2SO_4 для утворення гідридного шару, а алюмінію – в анодуванні в фосфатній кислоті впродовж 15 хв. На мідний підшар осаджували шар олово завтовшки 10 мкм з сульфатного електроліту складу, г/л: SnSO_4 – 50; H_2SO_4 – 100; фенол – 20; клей столярний – 4. Застосування основи у вигляді стрижнів зумовлено низькою поляризацією осадження олова та його схильністю до дендритоутворення на кутах плоских електродів.

Електрохімічне окиснення олова в розчині NaOH зазвичай дозволяє утворити плівку рівномірної товщини, проте через наявність дефектів у шарі гальванічного олова вона швидко відшаровувалась.

Термічне окиснення олова, яке проводили за температури 400°C впродовж 4 годин, дозволило отримати матеріал, міцно зчеплений з основою, та який характеризується високою каталітичною активністю. Отримані аноди показали високу стабільність в насиченому розчині оксалатної кислоти за густини струму до $5 \text{ A}/\text{dm}^2$ та в діапазоні потенціалів 0,5-2,0 В (н.в.с.). Вихід за струмом діоксиду карбону при цьому складав близько 80% за густини струму $4 \text{ A}/\text{dm}^2$.

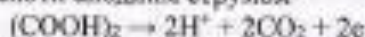
КУЛОНОМЕТРИЧНИЙ ГЕНЕРАТОР ДІОКСИДУ КАРБОНУ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ПЕРЕВІРОЧНИХ СУМІШЕЙ

В.М. Мазанка, О.В. Косогін

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Вуглекислий газ створює постійний кругообіг у природі, джерелами якого є вулканічні викиди, вивітрювання вуглецевих гірських порід, мікробіологічний розклад органічних сполук над ґрунтом і в ґрунті, дихання рослин і тварин, лісові пожежі і спалювання природного пального. Збільшення кількості спалюваного природного палива з розвитком індустріалізації, призвело до значного підвищення вмісту CO_2 в атмосфері, і на сьогоднішній день він становить 415 ppm (1 ppm = 1 cm^3/m^3). Перевищення концентрації CO_2 в газовому середовищі є шкідливим і може призводити до отруєння живих організмів внаслідок порушення дихальної функції або перегрівання. Разом із тим, його нестача призводить порушення нормальної роботи живих організмів, адже CO_2 своєрідно впливає на активність ферментів і швидкість майже всіх біохімічних реакцій організму. Саме тому деякі галузі промисловості потребують наявності надійних пристроїв для контролю за вмістом діоксиду карбону. Проте незалежно від типу технічного засобу моніторингу надійне визначення концентрації можливе лише за умови попереднього калібрування та періодичної перевірки їх робото спроможності. Стандартний метод перевірки з використанням газобалонних сумішей не набув поширення через громіздкість обладнання, тому значний інтерес представляє створення кулонометричного генератора газоповітряної суміші, що дозволить проводити періодичну перевірку технічних засобів визначення CO_2 , навіть розташованих у незручних для обслуговування місцях.

Запропоновано для отримання карбон (IV) оксиду використовувати реакцію розкладання оксалатної кислоти анодним струмом



з використанням стійких до анодного розчинення електродних матеріалів. Дослідження показали, що найбільший вихід за струмом ($81 \pm 0,5\%$) в широкому діапазоні густини струму одночасно із високою стабільністю самого матеріалу можливо досягти, використовуючи як анод оксиди неблагородних металів, отриманих термічним окисненням металів, осадових на титанову струмопровідну основу. Об'єм отриманого в генераторі діоксиду карбону визначається за законом Фарадея, а концентрація в газо-повітряній суміші на виході з генератора може бути розрахована за рівнянням:

$$C = \frac{22,4 \cdot I \cdot Bc}{F \cdot V} \cdot 10^6, \text{cm}^3/\text{m}^3,$$

де 22,4 – молярний об'єм діоксиду карбону за н.у., $\text{dm}^3/\text{моль}$; I – сила струму на вимірні генератора; Bc – вихід за струмом CO_2 , $Bc = 0,8$; F – стала Фарадея, $F = 26,8 \text{ А} \cdot \text{год}/\text{моль}$; V – витрата газу для розведення, $\text{dm}^3/\text{год}$. Розроблений кулонометричний генератор газо-повітряних сумішей може бути використаний для перевірки засобів моніторингу концентрації CO_2 в повітряному середовищі, що дозволить покращити екологічний стан навколишнього середовища за рахунок своєчасного встановлення проблем газообміну та казття відповідних заходів.